ÜBER DIE

FERRO-VERBINDUNG

DES

STICKOXYDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 15. V. 1906

VON

KARL ZECHENTMAYER

AUS WÜRZBURG.

...GAD.
...LIOTHEK
BERL.

WÜRZBURG.

KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1906.

Dem Andenken meines Vaters.

Dem Andenken meines Vaters.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Kgl. Universität Würzburg vom November 1904 bis Juni 1906 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Manchot ausgeführt.

Diesem meinem sehr verehrten Lehrer gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine Anregungen und Unterstützungen abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0147

A. Historischer Überblick.

Die jedem Chemiker bekannte Erscheinung, dass Ferrosalze durch Stickoxyd braun gefärbt werden, hat Priestley bereits beobachtet. Doch erst Davy unternahm es (Annal. d. Ch. 1 XLI bis XLV.) die quantitativen Verhältnisse dieser Reaktion zu untersuchen.

Er charakterisierte die Stickoxyd-Absorption als eine spezifische Eigenschaft der zweiwertigen Eisenverbindungen und stellte fest, dass ihre Lösungen dieses Gas proportional ihres Eisengehaltes aufnehmen, ohne es zu zersetzen.

Eine wässerige Ferrosulfatlösung von der Dichte 1,4 nimmt nach seinen Messungen $^{68}/_{1000}$ ihres Gewichtes an Stickoxyd auf.

Einen grösseren Anlauf, die hier obwaltenden Verhältnisse zu untersuchen und theoretisch zu erklären, unternahm 1833 Peligot[1]). Er kam dabei zu dem Resultat, dass sämtliche Ferrosalze in Lösung Stickoxyd absorbieren, unter dem Einfluss des Vakuums aber wieder unzersetzt abgeben, wobei die Menge der Absorption von der gelösten Eisenmenge und nicht von der daran gebundenen Säure bestimmt wird.

Auch beobachtete er, dass Laugen, Phosphate und andere Salze in Lösungen, die mit Stickoxyd gesättigt sind, dunkel gefärbte Niederschläge hervorbringen, welche dem Lösungsmittel alles Stickoxyd entziehen.

Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht das Verhalten des Ferricyankalis, welches in solchen Lösungen einen roten

[1]) Ann. d. Chim. et d. Phys. 2. Serie XIV, 17 (1833).

Niederschlag hervorruft; durch Zersetzung wird dieser jedoch bald blau.

Diese Fällungen oxydieren sich jedoch sofort auf Kosten des „eingeschlossenen“ Stickoxyds.

Auch beim Eindunsten solcher Lösungen oxydierte sich das Eisensalz, sobald eine grössere Konzentration erreicht war.

Aus diesem Versuch schloss Peligot, dass die Kombination von Eisen und Salzen die Rolle einer Base spiele und die gebildete Verbindung den basischen Salzen analog sei.

Seine Versuche führte er ohne Beobachtung und Angabe von Druck und Temperatur während des Versuchs aus.

Im Jahre 1825 wiesen Bussy und Lecanu[1]) auf die Purpurfärbung der Ferrosalze in Gegenwart von HNO_3 und H_2SO_4 hin. Diese Reaktion wurde bald darauf von Dessbasseyn 1835 (lettres à l'Acad. d. sciences 27. Avril 1835) als Nachweis der Salpetersäure ausgearbeitet.

Hier findet man auch zum ersten Male die Blau-Violettfärbung der Kuprisalze unter den gleichen Bedingungen erwähnt.

Ein eingehendes Studium über die Verhältnisse bei Stickoxydabsorption durch Eisensalze stellte 1835 Gay an. (C. r. 89, 410 und Thèse.)

Indem er bei verschiedenen Temperaturen Versuche anstellte, fand er, dass bei gleicher Eisenmenge zwar die absorbierte Stickoxydmenge mit der Temperatur variierte, dass sie jedoch für gewisse Temperaturintervalle konstant war.

Er schloss daraus, dass in diesen Temperaturintervallen eine chemische Verbindung in der Lösung vorhanden sei, und berechnete nach dem auf 1 Eisen kommenden Stickoxydgehalt folgende Formeln:

unter 12,5°: $3\,FeSO_4 + 2\,NO$
$3\,FeCl_2 + 2\,NO$
über 12,5°: $2\,FeSO_4 + NO$
$2\,FeCl_2 + NO$.

Ferner versuchte Gay die Abhängigkeit der Stickoxydabsorption vom Druck zu bestimmen; er verband zu diesem Zweck einen Kolben, der die mit Stickoxyd gesättigte Eisenlösung enthielt, mit einem Quecksilbermanometer. Mit diesem verminderte er stufen-

[1]) Ann. d. Chim. et d. Phys. 2. Serie XXX, 20 (1825).

weise den Druck des über der Lösung stehenden Stickoxydgases, wodurch sie allmählich von ihrem Stickoxydgehalt befreit wurde.

Da ihm das Volumen des Kolbens und das der Flüssigkeit bekannt war, glaubte er die durch den jeweiligen Druck herausgezogene Menge Gas mit hinreichender Genauigkeit messen zu können.

Da jedoch ein Versuch sich über viele Tage hinzog, blieb die Temperatur beim Fehlen entsprechender Vorkehrungen nicht konstant.

Er fand so, dass die Absorption des Stickoxyds durch Eisen dem Henry-Daltonschen Gesetz nicht folge, dass sie aber auch kein rein chemischer Prozess sei.

Über die hier in Betracht kommenden Gesetze hatte er ganz ausserordentlich falsche Vorstellungen, obwohl sie schon damals durch die bereits 1867 veröffentlichten Arbeiten von Guldberg und Waage, sowie Gibbs und van't Hoff allbekannt waren.

So kommt Gay durch seine Versuche zu dem Resultat, dass die Absorption unabhängig von der Art des Salzes und dem Grad der Verdünnung sei und proportional dem Gehalte an Eisen, und dass sie mit Temperatur und Druck variiere.

Dabei gibt er jedoch unumwunden zu, dass er sich selbst über die bei dieser Erscheinung obwaltenden Verhältnisse nicht ganz klar geworden ist.

In neuerer Zeit machte Thomas[1]) 1893 verschiedene Studien über Verbindungen von Halogensalzen des Eisens mit Stickoxyd.

Durch Überleiten von trockenem Stickoxyd über sublimiertes Eisenchlorür bei verschiedenen Temperaturen will er Verbindungen hergestellt haben, welche je nach der angewanden Temperatur die Formel haben sollen:

$$2\,Fe_2Cl_6 \,.\, NO;\quad Fe_2Cl_6 \,.\, NO.$$

Eine schärfere Definition dieser Substanzen als chemische Verbindung fehlt aber.

Bei noch höherer Temperatur hätte nach seiner Angabe eine Reduktion des Eisenchlorids statt unter Bildung von NOCl und $FeCl_2$, welches sich seinerseits wieder mit Stickoxyd verbinden soll, zu den Körpern:

---

1) Veröffentlichungen in: Bull. Soc. Chim., C. r. und Ann. d. Chim. et d. Phys. in den Jahren 95—98. Zusammenfassende Abhandlungen: Ann. d. Chim. et d. Phys. 7. Serie XIII, 145—231 und Bull. Soc. Chim. 19, 419—422.

$Fe_2Cl_4 . NO$
$6\,Fe_2Br_4 . NO$
$5\,Fe_2Br_4 . NO$
$6\,Fe_2Cl_4 . NO$ und
$5\,Fe_2Cl_4 . NO.$

Diese Körper sollen teilweise kristallinisch sein, teilweise pulverig. Durch Darüberleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure und beim Evakuieren sollen sie sich zum Teil zersetzen, zum Teil beständig sein. Mit den in Lösung erhaltenen sollen sie nicht übereinstimmen.

Die ganze Beschreibung ist ausserordentlich unklar und zweifelhaft. In späteren Abhandlungen sind öfters die früher beschriebenen Resultate gar nicht erwähnt.

Thomas Messungen über Stickoxyd-Absorptionen durch Ferrobromid- und Ferrojodid-Lösungen erstrecken sich über ein Temperaturintervall von —5,5 bis 25°. Er teilte dieses so in beliebige Stufen ein, dass das Mittel der jedesmal gefundenen Werte gerade auf eine Formel stimmte und behauptete, dass diese Verbindung in der Lösung vorhanden sei.

Er kommt so zu folgenden Formeln:

unter 10°: $3\,Ee_2Br_4 + NO,$
über 10°: $Fe_2Br_4 + NO,$
$5\,Fe_2J_4 + NO.$

Die Zusammensetzung der zwei ersten Verbindungen entspricht den von Gay aufgestellten Formeln von Ferosulfat- und -Chlornitrosoverbindungen.

Die Jodverbindung enthält aber viel weniger Stickoxyd.

Auf Grund seiner Beobachtungen behauptet Thomas, dass die Halogenverbindungen des Eisens unter sonst gleichen Umständen um so mehr Stickoxyd absorbieren, je höher das Atomgewicht des betreffenden Halogens ist. Diese Regel soll nach ihm auch bei seinen Messungen in alkoholischen Lösungen gelten.

Auf den Druck nahm Thomas bei seinen Messungen keine Rücksicht. Seine Beobachtungen suchte er auch nicht zu erklären; er vermutet nur, dass die Verschiedenheit der Formeln der Eisennitrosoverbindungen in trockenem Zustand und in Lösungen auf die Bildung von Hydraten zurückzuführen sei.

In neuerer Zeit glaubte Kohlschütter (B. 37, 3, 3044) die Behauptung aufstellen zu können, dass sich das Stickoxyd nur an ein komplex gebundenes Eisen anzulegen vermöge.

B. Theoretischer Teil.

Nach der vorstehenden Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten wurden einwandfreie Resultate über die Einwirkung von Stickoxyd auf Ferroverbindungen noch nicht erhalten.

Dieser Misserfolg der früheren Bemühungen ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, dass die bisherigen Bearbeiter über die in Betracht kommenden theoretischen Verhältnisse nicht in genügender Weise orientiert waren, obgleich schon die seit langem bekannten Tatsachen hinreichend gewesen wären, um sich ein Urteil darüber zu bilden, welche Gesetze die Vorgänge regeln.

Diese bei der Untersuchung zu berücksichtigenden Tatsachen sind folgende:

Ferrosalz reagiert mit Stickoxyd, spaltet dieses aber bei Druckverminderung unverändert wieder ab.

Man hat also offenbar eine umkehrbare Reaktion zwischen Ferrosalzen + Stickoxyd und Ferrostickoxydsalzen; demnach haben wir einen Gleichgewichtszustand, der nach dem Gesetz der Massenwirkung reguliert wird.

Da eine Untersuchung unter diesen Gesichtspunkten noch nicht vorliegt, habe ich es auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. W. Manchot unternommen, eine solche auszuführen.

Formulieren wir die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für die vorstehende Reaktion, so haben wir:

$$m\ \text{Fe-Salz} + n\ \text{Stickoxyd} \rightleftarrows \text{Fe}\ m\ (\text{NO})n\ \text{Salz}.$$

Die Zahl der sich in der Zeiteinheit verbindenden Moleküle ist:

$$k \times C^{m}_{\text{Fe-Salz}} \times C^{n}_{\text{NO}}.$$

Die Zahl der sich wieder in Eisensalz und Stickoxyd spaltenden Moleküle Fe NO-Salz:

$$= k' \times C_{\text{Fe}_m(\text{NO})_n\text{-Salz}}.$$

Gleichgewicht wird dann eingetreten sein, wenn die Anzahl der Moleküle Eisensalz und der Moleküle Stickoxyd, die sich zu FeNO-Salz in der Zeiteinheit verbinden, gleich ist der Anzahl derselben Moleküle, die sich durch Zersetzung von FeNO-Salz in der Zeiteinheit bilden; denn dann ändert sich die Einzelkonzentration der Moleküle Eisensalz, Stickoxyd und Stickoxydsalz nicht mehr.

In einer Formel ausgedrückt, sagt dies, wenn wir die beiden Konstanten in eine zusammenziehen, so dass

$$\frac{k'}{k} = K$$

$$C^m_{\text{Fe Salz}} \times C^n_{NO} = K \times C_{Fe_m(NO)_n \text{ Salz.}}$$

Die Fälle, in denen Gleichgewichte untersucht werden, sind meistens solche in homogenen Systemen oder solche zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Fall von Gleichgewicht zwischen Gas und Lösung ist selten behandelt.

Es drängt sich hierbei sofort die Frage auf, ob als Konzentration des Stickoxyds das überstehende Gas, der in der Flüssigkeit gelöste Teil desselben oder beides einzusetzen ist. Man kann aber in ähnlicher Weise, wie man z. B. beim Gleichgewicht $CaCO_3 = CaO + CO_2$ mit der unmessbaren Dampfspannung des $CaCO_3$ und von CaO operiert, auch hier berechtigterweise das Gleichgewicht als ein homogenes betrachten, wenn man das in der Flüssigkeit gelöste Gas allein als wirksame Masse betrachtet.

(Diese Annahme wurde durch diesbezügliche Versuche, die später angeführt werden sollen, bestätigt.)

Erhöht man bei einer wässerigen Chlorkaliumlösung die Konzentration der K-Ionen, so wird die der Cl-Ionen kleiner und die der Chlorkalium-Moleküle grösser, man kann also durch Hereinbringen von mehr K-Ionen die Dissoziation von Chlorkalium zurückdrängen, so dass man schliesslich praktisch keine Cl-Ionen mehr in der Lösung hat. Bei unserem Gleichgewicht wird man nun ebenfalls bei Anwendung eines grossen Überschusses von Ferrosalz und einer beschränkten Menge Stickoxyd praktisch alles NO absorbieren können; wendet man dagegen einen Überschuss von Stickoxyd an, wie es der Fall ist, wenn man Fe-Lösung in einer NO-Atmosphäre schüttelt, oder durch solche Lösungen NO leitet, so wird eine Änderung der Konzentration des Fe nicht das Gleichgewicht zugunsten der Bildung von FeNO-Salz verschieben

können, sondern es wird sich ein stets konstantes Verhältnis zwischen Fe-Salz und FeNO-Salz bilden.

Man sieht dies auch aus der Gleichung, wenn man in die oben gebrauchte Konstante K noch die Konzentration von NO (welche ja bei stets gleichem Gasdruck und gleicher Temperatur konstant ist) hereinzieht und dann

$$K' = \frac{K}{C^n NO}$$

setzt.

Man hat dann:

$$C^m \text{ Fe-Salz} = K' C \text{Fe}_m \text{NO}_n\text{-Salz}.$$

Wir haben also ein System, welches man bekäme, wenn man in eine wässerige KCl-Lösung bei steter Vermehrung der Konzentration der K-Ionen eine der dadurch verschwindenden Cl-Ionenmenge gleichwertige Menge Chlorwasserstoff zutropfen liesse, wie sich die Konzentration des Stickoxyds auf Grund seines Löslichkeitskoeffizienten selbsttätig reguliert.

Das Verhältnis von K zu KCl bliebe dann stets konstant.

Es ergeben sich aus vorstehendem also zwei Wege, auf denen man durch Verschieben des Gleichgewichtes die Reaktion aus einer unvollständigen zu einer praktisch vollständigen machen kann.

1. Indem man einen grossen Überschuss von Eisensalz anwendet; dies ist das in der Gasanalyse zur Absorption von Stickoxyd benutzte Verfahren.

Es ist aber für Messungen unzugänglich, da es kein Mittel gibt, die Menge des ungebundenen Eisensalzes neben FeNO-Salz zu messen und so zu bestimmen, wieviel Fe ungebunden in Lösung blieb und wie viel NO auf 1 Fe gebunden kommt.

2. Kann man die Konzentration des Stickoxyds erhöhen.

Denn dadurch muss, wie ein Blick auf die Gleichung zeigt, die Konzentration des ungebundenen Eisensalzes kleiner werden, wenn die Konstante gleich bleibt: das Gleichgewicht wird zugunsten der Bildung von FeNO-Salz verschoben.

Hierbei kann man aber die eben erwähnte einzig mögliche Art der Messung und Verfolgung der Gleichgewichtsverschiebung leicht vornehmen.

Die Ausführung dieser Messung ist im experimentellen Teil genau beschrieben. Ebendort sind auch die gemachten Beobachtungen im einzelnen aufgeführt und die aus ihnen abgeleiteten Resutate diskutiert.

Diese

Resultate

sind in kurzer Zusammenfassung folgende:

Die Absorption des Stickoxydes durch Ferrosalzlösungen ist ein chemischer Prozess und zwar eine umkehrbare Reaktion, welche sich z. B. für das Sulfat formulieren lässt:

$$FeSO_4 + NO \rightleftarrows FeNOSO_4.$$

Das Gleichgewicht hängt, wie es die Theorie verlangt, bei gleicher Temperatur von der Konzentration der reagierenden Bestandteile ab.

In wässeriger Lösung nimmt bei konstantem Druck die Grösse der Absorption für dieselbe Menge Eisen mit wachsender Temperatur ab.

Dieser Einfluss der Temperatur ist einerseits auf die Veränderung des Löslichkeitskoeffizienten und somit der Konzentration des Stickoxyds in Wasser zurückzuführen, andererseits auf die Verschiebung des Gleichgewichtes infolge Veränderung in der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur.

Bei gleicher Temperatur steigt die Menge des absorbierten NO mit wachsendem Stickoxyddruck bis zu einer Grenze, die nicht überschritten werden kann. Diese Grenze liegt da, wo auf 1 Atom Eisen 1 Stickoxyd aufgenommen wird. Im Koordinatensystem geben die unter diesen Bedingungen gemessenen Absorptionswerte das Bild einer Dissoziations-Isotherme (Kurve II).

Diese Zunahme der Absorption beruht darauf, dass durch Erhöhung des Druckes die Konzentration des Stickoxyds in der Lösung gesteigert wird.

In alkoholischen Lösungen wird schon unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur auf 1 Atom Eisen 1 ganzes Stickoxyd aufgenommen. Es hat dies seine Ursache in dem grösseren Löslichkeitskoeffizienten dieses Gases in Alkohol.

Schon bei Zimmertemperatur ergibt sich daher eine so grosse Konzentration von Stickoxyd, dass eine Dissoziation der gebildeten NO-Verbindung vollständig zurückgedrängt wird.

Durch Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung kann man deshalb auch hier die Absorption nicht mehr steigern.

Als Hauptresultat der Versuche ergibt sich also, dass die Auflösung von Stickoxyd in Ferrosalzen auf der Bildung einer Verbindung beruht, welche auf **ein $FeSO_4$ ein NO** enthält.

C. Experimenteller Teil.

I. Apparatur.

Die früheren Forscher benutzten zu ihren Messungen Absorptionsapparate, wie den Verbrennungsapparat von Liebig oder die nach Peligot benannte U-förmige Röhre mit 3 Ausbauchungen, welche mit der Eisensalzlösung gefüllt und von einem durchgeleiteten Strom sorgfältig getrockneten Gases gesättigt wurde.

Die absorbierte Menge Stickoxyd wurde durch Gewichtszunahme des Apparates bestimmt. Das Durchleiten wurde bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; es ist aber nicht ersichtlich, wie dann das Zurückwägen vorgenommen wurde, da doch beim Überführen des etwa bei niederer Temperatur gesättigten Apparates auf gewöhnliche Temperatur das Stickoxyd mit grosser Gewalt herausdrängt, ferner das über der Fe-Lösung. stehende Stickoxyd Gewichtsdifferenzen gegenüber der beim ersten Wägen anwesenden Luft im Gefolge haben muss.

Ausser durch Wägen verfolgten sämtliche früheren Autoren die Absorption auch durch Volumbestimmung. Dieselbe wurde ausgeführt, indem sie in oben verschlossener Bürette über Quecksilber Stickoxyd einfüllten, den Stand des Quecksilbers ablasen, und dann mit einer unten umgebogenen Pipette eine Lösung des Eisensalzes von bestimmtem Gehalt einführten. Die Absorption wurde dann durch Ablesen des Quecksilberstandes bestimmt.

Dieses Verfahren bietet offenbar keine Gewähr für völlige Sättigung der Eisenlösung, wozu ja bei Gasen stets intensives Bewegen oder sehr grosse Oberfläche bei langer Versuchsdauer erforderlich ist.

Es wurde auch keine Rücksicht genommen auf die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser, welche gar nicht zu vernachlässigen ist.

Über die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser findet man sehr verschiedene Angaben: Nach Davy löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 Volumen Wasser $^1/_{10}$ Volum Stickoxyd. Nach Henry 1 Volumen Wasser $^1/_{20}$ Vol. Stickoxyd und nach Dalton $^1/_{27}$ Volum Stickoxyd. (Dammer, Handbuch, II, 1, 37).

Die genauesten Versuche dürfte in neuester Zeit Winkler über die Löslichkeits-Verhältnisse der Stickoxyds in Wasser gemacht haben (Berichte 34, pag. 1408, Apparatur ebendaselbst: 24 pag. 89). Danach ist der Absorptionskoeffizient

bei $0^0 = 0{,}07381$;
„ $10^0 = 0{,}05709$;
„ $20^0 = 0{,}04706$.

Häufig liest man in der Literatur, sogar in den Handbüchern, dass nach Bunsen Wasser $^1/_3$ seines Volumens an Stickoxyd lösen soll. In Bunsens „Gasometrische Methoden“ konnte ich indessen keine Angabe darüber finden. Auch bemerkt Winkler, dass Bunsen keine solche Bestimmung ausgeführt hat. Wahrscheinlich liegt eine Verwechselung mit seinen Messungen in Alkohol vor.

Ein weit bedeutenderer Nachteil dieser Methode der früheren Forscher besteht in der langen Versuchsdauer. Das Durchleiten durch Absorptionsgefässe z. B. dauerte nach den Angaben mehrere Stunden.

Dass dabei Verluste an Wasserdampf eintreten, oder Luft oder Spuren NO_2 in die Lösung hereinkommen, ist sicher anzunehmen.

Auch tritt eine partielle Oxydation des Eisensalzes durch Stickoxyd ein.

Von diesen Nachteilen suchte ich mich bei der Wahl der Apparatur frei zu machen.

Eine Gasburette endigt unten in einem mit Quecksilber gefüllten Schlauch mit Birne. Oben ist ein Dreiweghahn angeschmolzen, dessen eine Bohrung mit der Burette und einem anderen Schlauch kommuniziert. Dieser ist durch gut abschliessenden Gummistopfen mit einem ca. 100—150 ccm fassenden Gefäss verbunden. An der anderen Bohrung, die abwechselnd mit dem

Gefässschlauch und der Burette kommunizieren kann, ist ein 4faches T-Rohr befestigt, dessen 3 andere Arme, je durch einen Hahn abschliessbar, zu einer Luftpumpe, einem Kippschen Apparat für Wasserstoff und einem mit Stickoxyd gefüllten Gasometer führen.

Das Gefäss wurde mit einer abgemessenen Menge ausgekochten Wassers gefüllt und ein Röhrchen mit dem gewogenen Eisensalz hineingestellt, so dass eine Vermischung des Salzes mit dem Wasser nicht eintreten konnte.

Es wurde nun nach Sicherung der peinlichsten Dichtigkeit des Apparates — dieselbe konnte später beim Anspannen des Vakumus kontrolliert werden — der Dreiweghahn so gestellt, dass die mit dem T-Rohr verbundene Bohrung und das Gefäss kommunizierten, und dieses evakuiert. Dabei war natürlich der mit dem T-Rohr verbundene Hahn zum Gasometer und Kippschen Apparat geschlossen.

War ein gutes Vakuum erreicht, so sperrte man den zum Vakuum führenden Hahn mit T-Rohr ab nnd öffnete den zum Kippschen Apparat, so dass (durch Natronlauge und Pyrogallol gewaschener) Wasserstoff in das Gefäss einströmte.

Nach mehrmaliger Wiederholung wurde nun der Hahn zum Gasometer geöffnet, und so — ebenfalls unter mehrmaligem Auspumpen — der Apparat mit Stickoxyd gefüllt. Nun wurde der Dreiweghahn so gedreht, dass die zum T-Rohr führende Bohrung und die Burette verbunden waren, und dann auch diese bis zu einem gewissen Stand mit Stickoxyd gefüllt.

Stellte man nun durch Drehung des Hahnes eine Kommunikation zwischen der Burette und dem Gefäss her, so war das T-Rohr und sämtliche daran befestigte Apparate von dem Messungssystem ausgeschaltet, was zur Erhaltung der nötigen Dichtigkeit unbedingt geboten war.

Nun stellte man das Gefäss in ein Wasserbad konstanter Temperatur, schüttelte das im Gefäss befindliche Wasser, ohne das Eisensalz damit zu vermischen und rückte stets mit dem Quecksilber-Niveau in der Birne nach, bis keine Absorption mehr eintrat, das Wasser also vollständig mit Stickoxyd gesättigt war. Dieser Stand wurde an der Burette abgelesen.

Ein etwas kräftigeres Schütteln brachte jetzt das im Gefäss stehende Gläschen mit der abgewogenen Eisensubstanz zum Zerbrechen, diese löste sich auf und die Absorption begann.

Durch anhaltendes Schütteln, das stets in einem Bad von konstanter Temperatur vorgenommen wurde, konnte man eine sehr schnelle und vollständige Absorption erreichen, aber auch eine Übersättigung vermeiden.

Hineingegebene Granaten beförderten das Schütteln der Flüssigkeit und beschleunigten durch Vergrösserung der Oberfläche die Absorption.

Diese dauerte bis zur vollständigen Sättigung ca. 3 Minuten, indem die ersten ccm sehr rasch, die letzten langsamer absorbiert wurden. Das Schütteln wurde jedoch zur Prüfung auf Konstanz noch längere Zeit fortgesetzt.

Dabei musste man darauf achten, während des Verlaufes mit dem Quecksilber-Niveau in der Birne schnell nachzurücken, da die Grösse der Absorption mit dem Drucke sehr schwankt.

Sollte untersucht werden, wie gross die Absorption einer Eisenlösung ist, die in Berührung mit Stickoxyd-Gas von anderem als Atmosphären-Druck steht, so brauchte man nur bei der ersten Ablesung das Quecksilber in der Birne höher oder tiefer als das in der Bürette zu stellen und während der Absorption dieselbe Differenz der beiden Quecksilberkuppen wieder herzustellen. Es stand dann während der Reaktion das Gas über der Lösung unter einem Druck, welcher sich durch die Differenz in mm vom Atmosphärendruck unterschied.

II. Berechnung.

Das abgelesene Volumen wurde unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck auf 0° und 760 mm reduziert und auf 1 Atom Eisen bezogen.

Die Bürette in ein Bad einzustellen, war bei der komplizierten Apparatur unmöglich.

Bei der Berücksichtigung der Temperatur ergeben sich ähnliche Verhältnisse, wie beim Dampfgewichtsbestimmungsapparat nach Viktor Meyer. Es wird im Gefäss eine gewisse Anzahl ccm a von der Temperatur t des Bades absorbiert, das Gas rückt aus der Bürette nach und würde dort a ccm Absorption anzeigen, wenn die Aussentemperatur die gleiche wäre wie die Innentemperatur des Bades.

Ist die Aussentemperatur aber höher = t', so werden die nachrückenden a ccm, wenn sie in das Gefäss kommen, von der

Temperatur t' auf die Temperatur t gebracht. Die in der Bürette abgelesene Anzahl ccm wird also grösser oder kleiner als a, je nachdem die Aussentemperatur grösser oder kleiner ist als die des Bades, und zwar um $^1/_{273}$ dieser Differenz.

Durch diese Korrektur wird also das vom Eisen wirklich absorbierte Volum:

$$= \frac{\text{v abgelesen}}{1 + a\,(t' - t)}.$$

Um die Bedeutung dieser Korrektur zu verringern, wurden die Versuche bei möglichst kleiner Temperaturdifferenz ausgeführt, so diejenigen bei niederer Temperatur im Freien bei Winterkälte.

Bei dieser Reduktion müsste eigentlich auch die Temperatur-Differenz bei der Dampfspannung berücksichtigt werden, denn es rücken ebensoviel ccm von der meist höheren Aussentemperatur in das Gefäss nach, als dort absorbiert werden.

Diese Menge ist vergrössert durch das in ihr enthaltene Dampfvolumen; beim Hinüberrücken aus der Bürette in das Gefäss wird nun Wasserdampf kondensiert und zwar die der Differenz beider Temperaturen entsprechende Menge. Infolgedessen wird ein kleines Volumen zum Nachrücken veranlasst.

Man hätte also bei der Berechnung einen Abzug oder Aufschlag zur abgelesenen ccm-Anzahl zu machen.

Ist der Dampfdruckunterschied = a, der Gesamtdruck = b, das abgelesene Volumen = v, so ist der Abzug

$$= \frac{a \times v}{b};$$

Tatsächlich macht dies so wenig aus, dass man es vernachlässigen kann. Bei den Versuchen in wässerigen Lösungen ist es auch nicht berücksichtigt, wohl aber bei den in alkoholischen.

Nach folgender Formel wurde das abgelesene Volumen reduziert und auf 0,0559 g Eisen bezogen:

$$\frac{(p - h) \times m \times \left(v - \frac{d \times v}{p}\right)}{760\,(1 + \alpha\,t)\,[1 + \alpha\,(t' - t)\,] \times \text{angew. Subst.}}$$

Hierbei ist:

p der betreffende Druck,
h die Tension im Bad,
m das Molekulargewicht des Eisensalzes,
a die Differenz der Dampfdrucke,

t die Temperatur des Bades und
t′ die Aussentemperatur;
v bedeutet das abgelesene Volumen.

III. Darstellung von NO.

Die Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure oder Reduktion von N_2O_3 durch Ferro-Chlorid, welche meist zur Darstellung von NO benutzt wird, liefert nach verschiedenen Literaturangaben auch Stickstoff und N_2O.

Ich benutzte die Einwirkung von KNO_2 auf verdünnte H_2SO_4 und leitete das Gas durch Kalilauge zur Absorption von NO_2; es wurde in einem ebenfalls Kalilauge enthaltenden Gasometer aufbewahrt.

IV. Versuche in wässeriger Lösung.

1. Einfluss der Temperatur.

Über den Einfluss der Temperatur auf die Absorption liegen bereits Angaben von Gay und Thomas vor. Gay hat bei seinen Messungen folgende Resultate erhalten:

Eisensalz	Temperatur-Intervall		Absorption auf 28 Fe	berechnete Formel
	Gewichts-	Volum-		
	Bestimmung			
$FeSO_4$	0—10°	8—12,5°	ca 10 ccm	3 $FeSO_4$. 2 NO
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	0—6°	—		
$FeCl_2$	—	4—12°		3 $FeCl_2$. 2 NO
$FeSO_4$	12—17°	13—14°	ca. 7,5 ccm	2 $FeSO_4$. 1 NO
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	15°	—		
$FeCl_2$	21,5°	16—22°		2 $FeCl_2$. 1 NO
$FeSO_4$	25—27,8°	25,5°	ca. 5,2 ccm	—
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	26,5°	21—25,5°		—
$FeCl_2$	25°	25°		—

Für diese Temperaturintervalle hat er konstante Absorptionswerte erhalten, wie man aus folgender Tabelle sieht:

Volumbestimmung (Auszug als Beispiel) bei $FeCl_2$:

Temperatur	Gefundene Absorption für 28 Eisen:
16°	7,7 7,6 7,45
19°	7,4
19,5°	7,6
22°	7,3

Thomas fand aber bei Eisenbromür und Eisenjodür eine ähnliche Konstanz nicht. Trotzdem berechnete er in gleicher Weise wie Gay komplizierte Formeln.

Nach den Ergebnissen meiner Versuche war nun eine solche Konstanz ebenfalls nicht aufzufinden.

Offenbar bekommt man ein gutes Bild dieser Verhältnisse, wenn man eine Kurve zeichnet mit den Temperaturen als Ordinate und den Absorptionen als Abscissen.

Treten nun in bestimmten Temperaturintervallen chemische Verbindungen auf, so muss die Kurve Knicke zeigen. Ist aber die Absorption das Ergebnis von Dissoziationsverhältnissen, so muss die Kurve eine stetige sein.

Ferrosulfat.

Zu diesen Versuchen wurde, da es sich zunächst nur um vergleichende Werte handelte, eine wässerige Lösung von Ferrosulfat angewandt, der behufs längerer Haltbarkeit etwas Schwefelsäure zugesetzt war. Es wurde eine gewisse Menge Wasser im Gefäss mit Stickoxyd gesättigt und der Stand in der Gasbürette abgelesen, dann durch eine auf den Gummistopfen des Gefässes aufgesetzte kleine Bürette ein genau gemessenes Volumen der Eisenlösung zugelassen. Bei der Ablesung wurde dieses Volumen entsprechend berücksichtigt.

Das Verfahren liess sich, soweit die Dimension des Apparates es gestattete, nochmals wiederholen, wobei sich nur die Konzentration etwas änderte. Das kam aber bei der meist schon an und für sich grossen angewandten Verdünnung nicht in Betracht.

Diese Methode hatte den Vorzug der Schnelligkeit für sich und war von Zufälligkeiten bei der Füllung des Apparates unabhängig. Als Sperrflüssigkeit in der Bürette diente Wasser.

Die Versuche in Tabelle II sind mit eingestelltem Gläschen und einer stets gleichen Menge festen Mohrschen Salzes wie einer

I. Tabelle über den Einfluss der Temperatur.

Nr.	Temperatur	Barometer (mm)	Absorption auf 1 Fe (ccm)	Konzentration
16	— 0,4—0°	750,9	17,68	0,0167
1	— 0,1—0°	749,0	17,99	—
1	+ 0,3°	749,0	17,47	0,0258
17	+ 4,2°	748,6	16,49	0,0167
3	10,5°—10,6°	750,6	13,45	0,0905
5	11,6°—11,8°	751,0	13,36	0,0165
5	11,6°—11,8°	751,0	13,36	0,0258
2	12,3°	749,0	13,73	0,0082
2	12,3°	749,0	13,73	0,0162
2	12,3°	749,0	13,47	0,0209
18	12,4°—12,6°	750,2	13,31	0,0167
6	12,5°	749,0	13,36	0,0339
6	12,5°	749,0	13.36	0,0746
19	12,8°—12,9°	750,9	13,05	0,0905
3	14,7°	750,9	11,84	0,0905
20	15,7°	751,0	12,12	0,0167
4	18,0°	746,9	11,34	—
4	18,0°	746,9	11,16	0,0423

Die Konzentration ist in Normalität angegeben.

Die Werte unter: „Absorption" sind reduziert auf 0°, 760 mm und auf 0,0559 g Fe bezogen.

Gehalt der Lösung: 1 ccm = 0,005065 g Fe", davon wurden stets 20 ccm angewandt.

gleichen genau abgemessenen Menge ausgekochten Wassers gemacht worden. Die Luft war vor dem Füllen des Apparates mit Stickoxyd sorgfältig durch Wasserstoff vertrieben, das Gefäss übrigens sehr klein genommen worden (100 ccm), damit Schwankungen der Temperatur usw. sich weniger geltend machten. Sperrflüssigkeit war Quecksilber.

Das angewandte Mohrsche Salz war vollkommen oxydfrei und trocken, also 100%ig, wie die Titrationen mit Kaliumpermanganatlösung zeigen:

0,9544 g Mohrschen Salzes verbrauchten 23,50 ccm $KMnO_4$ von $\frac{n}{10}$ Faktor: 1,0385.

Entspricht: 0,9572 g Mohrschen Salzes.

II. Tabelle über den Einfluss der Temperatur.

(Festes Mohrsches Salz.)

Nr.	Mohrsches Salz g	Temperatur im Bad	Temperatur aussen	Barometer (mm)	Gesamt-Druck (mm)	Absorption in ccm abgelesen	Absorption in ccm auf 1 Fe
19	0,6748	— 0,5	14,0	736,0	731,6	34,1	18,15
20	0,6766	+ 2,6	14,6	731,7	746,2	31,7	17,11
21	0,6820	+ 4,8	15,4	746,5	740,1	30,6	16,26
22	0,6530	8,5	10,6	761,1	753,8	26,4	15,13
23	0,6851	11,9	14,1	751,8	741,5	26,6	14,27
24	0,6704	13,95	12,8	751,8	740,0	24,5	13,39
25	0,6604	16,9	15,5	746,5	732,2	22,3	12,01
26	0,7763	18,6	18,6	745,2	729,3	25,1	11,4
27	0,6899	19,5	14,0	746,2	729,4	21,1	10,98
28	0,6770	19,6	12,8	751,8	734,9	20,3	10,88
29	0,6873	25,5	14,0	746,2	722,0	16,8	8,64
30	0,6728	31,4	6,4	734,8	700,7	11,5	6,22
31	0,6842	44,3	6,4	734,8	665,3	6,0	2,34
35	0,6761	57	—	—	—	—	—

Unter Absorption sind zuerst die an der Bürette direkt abgelesenen, dann die auf 0° und 760 mm reduzierten und auf 0,0559 Fe umgerechneten Volumina aufgeführt.

Stets wurden 50 ccm Wasser und 2 ccm 17 % Schwefelsäure angewandt. Konzentration stets ca.: 0,0233 Norm.

In die Kurve sind sämtliche Versuche aufgenommen.

1,5185 g Mohrschen Salzes verbrauchten 37,3 ccm derselben $KMnO_4$-Lösung.

Entspricht: 1,5195 g Mohrsches Salz.

0,8446 g Mohrsches Salz verbrauchten 23,8 ccm $KMnO_4$ vom $\frac{n}{10}$ Faktor: 0,9078; entspricht: 0,8475 g Mohrsches Salz.

Diese Titrationen wurden in längeren Zwischenräumen zur Kontrolle ausgeführt.

Da bei höherer Temperatur die Wassertension den NO-Druck sehr herabsetzt, wurde dieser in dem folgenden Versuch durch Aufpressen von entsprechendem Druck ausgeglichen. Dabei ergibt sich ein etwas höheres Resultat.

Angewandt: 0,6840 g Mohrsches Salz, 50 ccm H_2O + 2 ccm H_2SO_4 verdünnt. Temperatur: 49,0° im Bad, 7,1° aussen; Barometerstand: 742,8 mm, 734,8 mm NO-Druck (+ 9 cm).

Absorption abgelesen: 4,6; auf 1 Fe: 2.49 ccm.

Die Temperatur des Bades wurde nach diesem Versuche allmählich erhöht, bei gleichzeitigem Schütteln, bis alles Stickoxyd heraus zu sein schien. Dies war bei ca. 59,5° und 9,8 cm Überdruck unter den sonstigen obigen Bedingungen erfüllt.

Bei Atmosphärendruck untersuchte ich diesen Endpunkt der Stickoxydaufnahme, indem ich in einem Erlenmeyerkolben 0,6761 g Mohrschen Salzes in 50 ccm Wasser und 2 ccm verdünnte Schwefelsäure löste und erst mit Wasserstoff und dann mit Stickoxyd füllte. Verschlossen war der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen, in dem ein Thermometer, ein sogenanntes Bunsenventil und ein Zuleitungsrohr sich befand, welches seinerseits mit einem T-Rohr zu einem Wasserstoffapparat und einem Stickoxydgasometer führte. Ausserdem war das Gefäss mit vielen Granaten gefüllt.

Dasselbe wurde nun in einem Bade, dessen Temperatur langsam stieg, fortwährend intensiv geschüttelt. Das Gas konnte ohne Druck stetig entweichen, ohne dass Luft eindringen konnte. Bei 57° schlug nun die Farbe von hellbraun in schwachgelb um und änderte sich nicht mehr; es war also auch eine Oxydation bei dieser hohen Temperatur mit Hand in Hand gegangen.

Trägt man nun diese Daten in ein Koordinatensystem wie oben beschrieben ein, so ergibt sich eine stetige Kurve und zwar eine fast gerade Linie. Von besonderem Wert und Interesse ist aber, dass sich nirgends der leiseste Knick zeigt oder Sprünge mit dazwischen liegender längerer Konstanz. Knicke, Sprünge und Konstanz in der Kurve würden aber mit Sicherheit auf Verbindungen hindeuten (Kurve I).

Wenn man die von Gay angegebenen Absorptionszahlen in ein Koordinatensystem einträgt, so erhält man auffallenderweise für grössere Temperaturintervalle konstante Werte mit einem plötzlichen Sprung zu abermaliger Konstanz.

In der Tat weichen die von Gay gefundenen Werte von den meinigen beträchtlich ab. Gays Daten sind teilweise so erklärlich, dass vielleicht Gay bei seiner Methode der Gewichtsbestimmung zwar die Absorption schon bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen liess, dagegen, wie dies bei ähnlichen Bestimmungen üblich, das Zurückwägen erst nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vornahm, wobei sich dann stets die der Temperatur beim Wägen entsprechenden Verhältnisse einstellten.

Dagegen kann man sich aus den von Thomas gefundenen Werten der Stickoxydlöslichkeit in Eisenbromür im Koordinatensystem überhaupt kein Bild machen wegen der ganz deutlich ersichtlichen grossen Versuchsfehler. Denn die bei denselben Versuchstemperaturen gefundenen Zahlen weichen häufig um sehr grosse Beträge voneinander ab. Z. B:

auf	100 g	Fe	bei	6°	—	33,64 g	NO
„	100 g	„	„	„	—	36,04 g	„
auf	100 g	Fe	bei	8°	—	28,49 g	NO
„	100 g	„	„	„	—	24,93 g	„
„	100 g	„	„	„	—	24,45 g	„
auf	100 g	Fe	bei	4°	—	38,13 g	NO
„	100 g	„	„	„	—	34,49 g	„

Bei höherer Temperatur, wo sich in meiner Kurve im Vergleich zum oberen Teil derselben eine kleine Neigung nach links zeigt, erklärt sich eine höhere Absorption deswegen, weil dabei infolge der hohen Temperatur eine Oxydation eintritt. Es haben nämlich schon Peligot und später Davy nachgewiesen, dass das aus wässeriger, Stickoxyd-haltiger Ferrosalzlösung durch Erhitzen herausgetriebene Gas auch ein wenig Stickoxydul und eine sehr geringe Menge Stickstoff enthält, indem ein Teil des Eisensalzes oxydiert wird.

Auch Winkler wies dasselbe nach (Berichte 34, pag. 1408).

Wenn nun aber Eisen auf Kosten des Stickoxyds oxydiert wird, so verbraucht ein Molekül Ferrosalz ein NO, wenn letzteres grösstenteils zu Stickoxydul reduziert wird. Denn ein Eisen verbraucht ein halbes Atom Sauerstoff zur Oxydation, ein Stickoxyd gibt umgekehrt ein halbes ab, wenn es sich in $\frac{N_2O}{2}$ umwandelt. Dieses aber löst sich entsprechend seinem grossen Absorptionskoeffizienten vollständig in Wasser auf. Für Lachgas in Wasser ist der Absorptionskoeffizient bei $1^0 = 1{,}048$,

„ $10^0 = 0{,}8778$;

(Geffken, Zeitschr. phys. Ch. 49, 257; 1904).

Während die Absorption bei hoher Temperatur nur zu einem kleinen Bruchteil Stickoxyd ist, wird bei der Oxydation ein ganzes NO verbraucht. Demnach bedingt eine auch nur kleine Oxydation eine grössere NO-Aufnahme.

Ferner kann vielleicht die chemische Einwirkung desselben

auf Wasser, welche Winkler nachgewiesen hat (siehe weiter unten) bei höherer Temperatur in Betracht kommen. Deshalb wurden bei erhöhter Temperatur nur wenig Versuche zur ungefähren Orientierung angestellt.

Betrachtet man die Auflösung des Stickoxyds in Eisenlösungen als umkehrbare Reaktion, so findet man diese Anschauung durch vorstehende Versuche insofern vollauf bestätigt, als die Löslichkeit des NO, wie die aller Gase mit steigender Temperatur abnimmt, was also einer Verringerung seiner Konzentration gleichkommt. Mit wachsender Temperatur wird also durch die verringerte Konzentration des Gases das Gleichgewicht so verschoben, dass sich in der Zeiteinheit immer weniger Moleküle Eisensalzes mit Stickoxyd verbinden, weil sie eben stets weniger Moleküle dieses Gases antreffen. Ferner ändert sich auch die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur.

Da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten erfahrungsgemäss bei Erhöhung der Temperatur um 10^0 ungefähr verdoppeln, so kann man theoretisch einigermassen diese Verhältnisse übersehen. Bei der experimentellen Verfolgung dieser Reaktion aber können wir nur die Veränderung des Verhältnisses zwischen den beiden Geschwindigkeitskonstanten messen, da wir in der Gleichgewichtsgleichung:

$$C^{m}_{Fe\ Salz} + C^{n}_{NO} = KC_{Fe_m\ NO_n\ Salz}$$

zwei Geschwindigkeitskonstanten miteinander vergleichen, indem

$$K = \frac{k'}{k},$$

gesetzt wird.

Dieses Verhältnis ändert sich nun mit der Temperatur hier relativ stark, da die Reaktionswärme ziemlich gross ist. Dieselbe beträgt nach Gay für eine Absorption von 22300 ccm NO, 10 grosse Kalorien. Man kann wohl auch durch Experimente feststellen, wie gross der Einfluss ist, den die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten auf die Absorption ausübt. Man müsste zu diesem Zweck bei verschiedenen Temperaturen die Absorptionen messen, dabei jedoch durch Druckvermehrung die Verschiedenheit der NO-Löslichkeit in Wasser kompensieren. Versuche, die sich unter diesem Gesichtspunkt betrachten lassen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

NO-Löslichkeit	Temp.	Druck	Absorption	Differenz	auf 1°
0,03750	+ 31,4°	734,8 mm	6,1 ccm	8,4 ccm	0,26 ccm
„	— 0,5°	378 „	14,5 „		
0,06925	+ 2,1°	744,3 „	17,3 „	0,6 „	0,23 „
„	— 0,5°	705 „	17,9 „		
0,03035	+ 44,3°	734,8 „	2,3 „	11,3 „	0,25 „
„	— 0,5°	310 „	13,6 „		
0,04777	+ 16,9°	746,5 „	12,0 „	3,9 „	0,23 „
„	— 0,5°	489 „	15,9 „		

Um den Einfluss der Temperatur nun genauer zu zerlegen, will ich die Verschiedenheit der Stickoxyd-Absorption, wie ich sie im Experiment fand, den Löslichkeitskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen in reinem Wasser, wie sie von Winkler angegeben, gegenüberstellen. Da sich jedoch bei höherer Temperatur auch die Wassertension über der Flüssigkeit vermehrt, also auch der Teildruck des Gases über derselben kleiner wird, womit sich auch proportional die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser verringert, so nehmen wir zu diesem Vergleich besser die sogenannte Löslichkeitszahl.

Diese ist nach Definition jene auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasmenge, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit beim Barometerstand 760 mm gelöst wird; Löslichkeitskoeffizient ist dagegen jene Gasmenge, welche aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst, ohne die Tension der Flüssigkeit, 760 mm beträgt.

Nennt man Löslichkeit $= \beta$ und Absorptions-Koeffizienten $= \beta'$, so ist mit grosser Annäherung

$$\beta' = \beta \frac{760 - h}{760},$$

wenn h die Tension ist. Man sieht daraus, dass die „Löslichkeit" den richtigen Vergleichswert für die von mir gemessene Stickoxyd-Absorption durch Ferrosalze liefert. Denn auch bei meiner Messung übt die Wassertension insofern einen Einfluss aus, als sie die Konzentration des NO und somit seine Löslichkeit in Eisenoxydulsalzen verändert, was bei der Berechnung nicht in diesem Sinne

in Betracht gezogen wurde, ausser bei einem Versuche, bei welchem die Wassertension durch höheren Druck kompensiert wurde.

Es ist nun der Unterschied der Wasserlöslichkeit des Stickoxyds zwischen den einzelnen Temperaturen:

zwischen 0° und 5° — 0,00931
„ 5° „ 10° — 766
„ 10° „ 15° — 579
„ 15° „ 20° — 462

während der Unterschied der Löslichkeit in Eisensalzen zwischen denselben Temperaturen beträgt:

zwischen 0° und 5° — 1,8 ccm
„ 5° „ 10° — 1,7 „
„ 10° „ 15° — 1,7 „
„ 15° „ 20° — 2,0 „
„ 20° „ 25° — 1,9 „

Während also der Unterschied in der Wasser-Absorption mit wachsender Temperatur abnimmt, bleibt der in der Auflösung durch Ferrosalz gleich, so dass, wie man schon aus dem geraden Ansteigen der Kurve sieht, die Anreicherung von Eisenoxydulsalzlösungen an Stickoxyd der Temperatur proportional ist. Diese Proportionalität ist, wie ich weiter unten zeigen werde, jedoch nur eine zufällige und ist keineswegs in der Natur der Reaktion bedingt.

Da nun diese beiden Löslichkeiten, trotzdem eine Abhängigkeit voneinander deutlich ersichtlich ist, in ihren Veränderungen mit der Temperatur Verschiedenheiten aufweisen, so muss die Stickoxyd-Absorption durch Eisen auch noch von anderen Grössen beeinflusst werden, und solche findet man, wenn man wieder meine Erklärung der Reaktion voraussetzt, in dem Ausdrucke:

$$K \frac{C_{(Fe\ Salz)_m (NO)_n}}{C^m{}_{Fe\ Salz}},$$

durch welchen die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser gegeben ist. Die letztere ist danach eine Grösse, welche die Gleichgewichtskonstante K und das Verhältnis zwischen der Eisennitrosoverbindung und der von ungebundenem Eisensalz, also nicht allein die Konzentration des Eisenstickoxydsalzes, welche uns ja durch die auf ein Eisen korrigierte ccm-Anzahl gegeben ist, gleichzeitig reguliert.

Offenbar darf nun, wenn in der Gleichung:

$$Fe_m + (NO)_n = Fe_m (NO)_n,$$

die Stickoxydabsorption für m Fe den Wert von n erreicht hat, keine Mehrabsorption bei noch grösserer Temperaturerniedrigung mehr eintreten und man müsste eine Temperatur erreichen, von wo an die Stickoxydabsorption für eine gewisse Menge Eisen sich nicht mehr verzögerte.

Dies ist aber praktisch nicht ausführbar, da wohl die zuletzt angewandte Temperatur $-0{,}5^0$ die Grenze der Messbarkeit sein dürfte, die ja durch das Gefrieren des Wassers gegeben ist. Es würde der Punkt, wo auf 1 Eisen 1 Stickoxyd trifft, der sich später als Grenzpunkt herausgestellt hat, nach der erhaltenen Kurve bei ca. -10^0 erreicht werden.

Bei diesem Endpunkt muss ein Knick eintreten, der sich aber unterhalb desselben durch eine Krümmung der Linie noch nicht andeutet.

Es wächst aber auch die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser sehr rasch mit fallender Temperatur, so dass auch dadurch die Kurve stärker im Sinne dieses Verhältnisses nach der rechten Seite gedrückt wird. Mit anderen Worten: es ändert sich der eine beeinflussende Faktor in verschiedener Weise bei anderer Temperatur; man ist also nicht berechtigt, den unteren Teil der Eisenabsorptionskurve mit dem oberen ohne weiteres zu vergleichen. Der Teil der Absorptionsabnahme, welcher durch den Einfluss der Temperatur auf die Dissoziationskonstante bedingt ist, hat für gleiche Temperaturintervalle ungefähr dieselben Werte. Dem gleichen, nur umgekehrten Grunde ist auch eine Anteilnahme zuzuschreiben an der kleinen Schwenkung nach links, welche oben auch aus anderen mitspielenden Verhältnissen erklärt wurde.

Trägt man dagegen als Ordinaten die Löslichkeitszahl des Stickoxyds in Wasser auf, so ergibt sich deutlich eine Biegung nach rechts, welche also auf einen bestimmten Grenzpunkt hinweist.

Hierin ist freilich noch der Einfluss der veränderten Gleichgewichtskonstanten mit inbegriffen. Aber selbst wenn man diesen ausschaltet, so muss sich natürlich eine krumme Linie ergeben; denn die Abnahme der Absorption infolge Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist für gleiche Temperaturintervalle die gleiche, nämlich ca. 0,24 ccm auf 1^0. Da aber die Kurve, welche die Temperaturen als Ordinaten trägt, eine gerade Linie ist, und sich als Komponente der beiden erwähnten Einflüsse repräsentiert, so ist auch die Abnahme der Absorption infolge Abnahme der

NO-Löslichkeit für gleiche Temperaturzwischenräume die gleiche, und es muss in einer Kurve, mit den NO-Löslichkeiten, welche ja für gleiche Temperaturintervalle verschieden sind, als Abszissen, sich eine Krümmung mit einem zu interpolierenden Grenzpunkt ergeben, wenn man von der Änderung, welche die Gleichgewichtskonstante ausübt, absieht.

2. Einfluss des Gasdruckes.

Auf eine viel deutlichere Weise konnte ich jedoch diese Grenze der Stickoxydaufnahme erreichen durch die Überlegung, dass die Konzentration des Stickoxyds sich auch vergrössern lässt durch Erhöhung des Gasdruckes des über der Flüssigkeit lagernden Stickoxyds. Nach dem Gesetz von Henry wird von einem Lösungsmittel, das mit dem überstehenden Gase nicht chemisch reagiert, soviel von dem Gase absorbiert, dass sich zwischen der gasförmigen Phase und der Lösung ein Gleichgewichtszustand herstellt, welcher der Formel entspricht:

$$C = K \cdot C',$$

wobei C die Konzentration des betreffenden Gases in der Atmosphäre,

C′ die des in der Flüssigkeit gelösten Gases und

K eine Proportionalitätskonstante ist.

Wendet man nun, während man die Absorption vor sich gehen lässt, einen höheren Druck als Atmosphärendruck an, so muss sich wieder die Konzentration des Stickoxyds in der Flüssigkeit erhöhen, und so das Gleichgewicht nach der Richtung von FeNO-Salz gedrängt werden.

Versuche, die, wie beschrieben, Gay angestellt hat, ergaben wirklich eine Veränderlichkeit der Absorption mit dem Drucke. Doch kann man aus ihnen nichts entnehmen, da sie nur unterhalb des Atmosphärendruckes angestellt und mit grossen Fehlern behaftet sind. Denn bei seinen Versuchen wurde die Temperatur nicht konstant gehalten, und es dauerten dieselben mehrere Tage. Während so langer Zeit musste aber eine Oxydation des Eisensalzes eintreten, es konnte unmöglich der grosse Apparat dicht gehalten werden, es musste aber auch der Umstand störend wirken, dass das Stickoxyd bei längerem Stehen mit Wasser langsam mit diesem Lösungsmittel reagiert, und so mehr absorbiert wird, als dem Löslichkeitskoeffizienten entspricht.

So beobachtete Winkler, dass in einer Stunde 0,0275 ccm Stickoxyd verschwanden.

a) Ferrosulfat.

In ein Gefäss von 100 ccm Inhalt wurden 50 g Wasser gebracht. Mittelst des Quecksilbers wurden im Apparat nacheinander verschiedene Drucke erzeugt und die diesen Drucken entsprechenden Stände des Hg-Niveaus in der Gasbürette notiert. Darauf liess man aus einer auf das Gefäss aufgesetzten kleinen Bürette 20 ccm einer mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrosulfatlösung zufliessen, stellte während der Absorption den betreffenden Druck wieder her und konnte so die bei diesem Drucke sich ergebende Absorption messen. Auf diese Weise konnte der Einfluss von verschieden starken Pressionen in demselben Ansatze untersucht werden. Die Temperatur wurde während der ganzen Prozedur konstant gehalten.

Die Tabelle Nr. IIIa enthält die einschlägigen Versuche.

Die Lösung enthielt in 1 ccm = 0,005065 g Fe.

Diese Anordnung des Experiments hatte nur ein beschränktes Gebiet und litt an dem Nachteil, dass eine Lösung zur Verwendung kam. Statt derselben wurde nun festes Mohrsches Salz verwendet. Ferner ging man mit der Versuchstemperatur so tief wie möglich herunter, um schon bei Atmosphärendruck eine möglichst hohe Absorption zu erreichen, denn das Bestreben der angestellten Versuche ging dahin, zu konstatieren, wie weit man die Absorption überhaupt steigern könne.

Bei diesen Versuchen erreichte man bei einem Drucke von ca. 1350 mm einen Wert von höchstens 21,5 ccm NO auf 1 Fe, welcher durch Druckvermehrung nicht weiter erhöht werden konnte. Während bei niederen Drucken sich mit steigender Stickoxydkonzentration eine steigende Absorption verband, stellte sich also hier ein Grenzwert ein, welcher der Anwendung der gleichen Mittel, die sonst eine Erhöhung der Absorption ergaben, Stand hält.

Denn auch bei Anwendung einer niedrigeren Temperatur als — 0,5° bei sehr hohen Drucken — wobei ich zur Vermeidung des Gefrierens etwas mehr Schwefelsäure zufügte, zeigte sich, dass auf 1 Fe nicht mehr Stickoxyd aufgenommen wurde, obwohl bei gewöhnlichem Druck bei einem Temperatur-Unterschied von 1° ungefähr 0,4 ccm mehr aufgelöst wurden.

Es wurden hierüber die Versuche der Tabelle Nr. IIIb gemacht.

Wie daraus ersichtlich, ist auch in dieser Hinsicht die gefundene Grenze nicht überschreitbar.

Bei diesen Versuchen hatte ich geglaubt, durch Evakuieren des Apparates Hereinlassen von Stickoxyd und nachheriges Durchleiten des reinen Gases mit Hilfe eines aufgesetzten Glashahnes oder durch mehrmaliges Evakuieren und jedesmaliges Wiederfüllen mit Stickoxyd den Einfluss der Spuren von Stickstoffdioxyd, die sich mit der beim Evakuieren zurückgebliebenen geringen Menge Sauerstoff bildeten, vollständig ausschalten zu können. Es zeigte sich jedoch, dass sich Stickstoffdioxyd in Wasser teilweise auflöste und eine Oxydation des Eisens bewirkte. Dass dies aber nur in geringem Masse der Fall sein kann, ist daraus ersichtlich, dass selbst beim Schütteln von reinem Wasser in einer mit NO_2 verunreinigten Atmosphäre, dies nur langsam verschwindet. In der Atmosphäre selbst war natürlich infolge des mehrmaligen Evakuierens oder infolge des Durchleitens, während des Versuches kein NO_2 vorhanden.

In dem auf 10 mm evakuierten Raum sind 0,12 ccm Sauerstoff vorhanden. Würde sämtliches gebildete Stickstoffdioxyd zur Wirksamkeit kommen, und würde nicht bei dem stets ziemlich lange in Wirksamkeit gelassenen Evakuieren der durch die Pumpe weggeführte Wasserdampf einen guten Teil der Luft verdrängen, so würden auf 1 Fe = 0,36 ccm zu wenig absorbiert. Diese Zahl erreicht eine solche Höhe, weil das in Wasser gelöste NO_2 bei der Reduktion wieder Stickoxyd in das Messsystem zurückschickt, also doppelt wirkt.

Es wurde aus diesem Grunde durch einen in die Apparatur eingeschaltenen Wasserstoffgasometer, wie oben beschrieben, die Luft erst vollständig durch Wasserstoff herausgespült; auch bei sämtlichen anderen Versuchen wurde diese Vorsichtsmassregel angewandt.

Dass diese Oxydation wirklich eintritt, ergab folgendes:

Nach Beendigung des Versuches Nr. 17 auf Tabelle Nr. IIIb wurde evakuiert und das herausgezogene Stickoxyd mit durch Pyrogallol gewaschenen Wasserstoff öfters verdrängt, bis die Lösung kein NO mehr enthielt. Bei Öffnen des Gummistopfens wurde durch Jodkaliumstärkepapier auf Stickstoffdioxyd geprüft,

was negativ ausfiel; aus der Lösung wurden 20 ccm herausgenommen und titriert.

I. verbraucht: 6,30 ccm $KMnO_4$ (Faktor = 1,0385)
II. „ 6,28 „ (Faktor = 1,0385)
entspricht = 0,0954 g Fe
angewandt = 0,0964 g Fe
Differenz = 0,0013 g Fe = 1,33 %

Es wurde nun zuerst die Luft mit Wasserstoff verdrängt und es zeigte sich tatsächlich eine um eine Kleinigkeit grössere Absorption. Bei nachheriger Titration war keine Abnahme der angewandten Menge Oxydulsalz zu erkennen.

In dieser Weise sind die Versuche Nr. 22, 23, 24, 25, 26 der Tabelle III b ausgeführt.

Titration des Versuchs Nr. 22 (Tabelle III b) Titration: 30 ccm verbrauchten 9,90 ccm K Mn O_4 (Faktor = 1,0385)

entspricht: 0,0998 g Fe
angewandt: 0,0973 g Fe
Differenz: + 0,0025 g Fe.

Das + in der Titration ist durch allzu langes Evakuieren zu erklären.

Titration des Versuchs Nr. 25 (Tabelle III b)

I. 20 ccm der Lösung verbrauchten 6,50 ccm $KMnO_4$ (Faktor = 1,0385)
II. 20 ccm der Lösung verbrauchten 6,50 ccm $KMnO_4$ (Faktor = 1,0385)

entspricht: 0,09828 g Fe
angewandt: 0,09665 g Fe
Differenz: 0,00163 g Fe.

Mit Rhodan ergab sich trotzdem Rotfärbung.

Als ich versuchte, die Reaktion bei noch höheren Drucken durchzuführen, scheiterte dies an experimentellen Schwierigkeiten. Denn Gummischläuche und -Stopfen hielten nicht mehr dicht.

Ich schmolz daher unmittelbar an die Bürette eine Glasfeder an, welche das unbedingt nötige Schütteln gestattete. An diese wurde das Absorptionsgefäss angeschmolzen. Als ich nun versuchte, mit diesem Apparat auf höheren Druck zu gehen, zeigten sich die Glasgefässe nicht mehr hinreichend widerstandsfähig denn das Absorptionsgefäss zersprang.

III. Tabelle über den Einfluss des Druckes.

a) Ferrosulfatlösung.

Nr.	Barometer mm	Unter- bezw. Überdruck mm	Gesamt-Druck mm	Temperatur im Bad	Temperatur aussen	Absorption ccm abgelesen	Absorption ccm auf 1 Fe	angewandte Menge g-Mohrsch. Salz	angewandte Menge g-Wasser	angewandte Menge ccm H_2SO_4 17 %	Konzentr.	Bemerkungen.
1 a	740,2	— 34	692,6	16,1—16,3°	—	26,3	12,42	—	—	—	0,0257 normal	Gehalt der Lösung: 0,005065 g Fe; davon stets 20 ccm angewandt; unter Gesamtdruck ist der auf der Flüssigkeit ruhende Druck mit Abzug des Wasserdampfes zu verstehen.
b	„	—	726,6	„	—	25,9	12,8	—	—	—		
c	„	+ 92	818,6	„	—	24,6	13,4	—	—	—		
d	„	+ 156	872,6	„	—	23,1	13,96	—	—	—		
e	„	+ 236	962,6	„	—	21,9	14,45	—	—	—		
f	„	+ 349	1075,6	„	—	21,1	15,56	—	—	—		
2 a	738,0	— 129	603,7	2,1°	—	41,4	17,24	—	—	—	„	
b	„	— 26	706,7	„	—	35,4	17,26	—	—	—		
3 a	749,6	—	744,3	2,1°	—	—	17,3	—	—	—		
b	„	+ 121	865,0	„	—	—	18,0	—	—	—		
c	„	+ 230	973,0	„	—	—	18,35	—	—	—	„	
d	„	+ 336	1079	„	—	—	18,88	—	—	—		
e	„	+ 337	1213	„	—	—	19,4	—	—	—		

b) Mohrsches Salz.

4	749,6	—	29	— 0,5°	+ 5,9°	—	—	0,4936	50	2	0,0242
5	„	— 697	48,2	„	„	77,5	3,83	„	„	„	„
6 a	752,2	— 659	88,8	„	7,6°	51,6	5,34	0,4321	„	„	0,0222
b	„	— 646	101,8	„	„	49,0	5,80	„	„	„	„
7	„	— 555	192,8	„	„	80,1	11,6	0,6690	„	„	0,0328
8	761,5	— 562	195,1	„	11,5°	89,7	11,74	0,7411	„	„	0,0363
9	749,8	— 432	313,4	„	5,1°	59,1	13,63	0,6868	„	„	0,0337

10	734,0	— 264	465,6	„	14,5°	45,7	15,55	0,0735	„	„	0,033
11 a	736,0	— 155,5	576,1	„	14,0°	38,8	16,26	0,6748	„	„	0,0331
b	„	— 121	610,6	„	„	38,2	16,97	„	„	„	„
c	„	— 58	673,6	„	„	35,5	17,4	„	„	„	„
d	„	—	731,6	„	„	34,1	18,15	„	„	„	„
12 a	„	+ 88	819,6	„	„	31,7	18,84	0,6770	„	„	0,0332
b	„	+ 236	967,6	„	„	27,4	19,23	„	„	„	„
c	„	+ 322	1053,6	„	„	25,5	19,48	„	„	„	„
13 a	730,9	+ 471	1196,7	„	17°	23,6	20,26	0,6769	„	„	„
b	„	+ 604	1329,7	„	„	22,0	21,0	„	„	„	„
c	„	+ 696,3	1422,0	„	„	20,8	21,23	„	„	„	„
d	„	+ 790,5	1516,2	„	„	19,5	21,22	„	„	„	„
14 a	742,7	+ 495	1233,7	„	14,2°	22,8	20,44	0,6769	„	„	0,0332
b	„	+ 597	1335,7	„	„	22,2	21,5	„	„	„	normal
15	754,5	+ 1191	1941,1	„	+ 0,8°	6,9	21,21	0,3255	100	—	0,0083
16	763,7	+ 1180	1939,3	„	+ 2,1°	14,6	20,91	0,6939	50	2	0,034
17	760,8	+ 1185	1941,4	„	+ 7,6°	14,0	21,55	0,6752	„	„	0,0331
22	759,6	+ 1022	1777,2	„	+ 0,2°	16,2	21,84	0,6816	„	„	0,0329
23	757	+ 785	1538,4	„	— 2,0°	16,0	21,03	0,6082	„	„	0,0298
24	758,5	+ 1151	1905,1	„	+ 1,7°	15,0	21,71	0,6766	„	„	0,0332
25	758,8	+ 1178	1932,7	„	+ 4,7°	15,4	22,30	0,6770	„	„	0,0332
26	761,2	+ 1482	2238,2	„	+ 4,5°	15,0	21,8	0,7792	„	„	0,0382
18	755,1	+ 1099	1851,1	— 2,5°	+ 7,4°	15,0	20,9	0,6680	100	4	0,0164
19 a	755,4	+ 1095	1848,4	„	+ 10,4°	16,1	21,56	0,6868	„	10	0,0159
b	„	+ 1242	1995,4	—	„	14,9	21,54	„	„	„	„
20	760,4	+ 1040	1800,4	— 5°	+ 6,7°	25,6	20,58	0,1321	„	100	0,0289
21	760,5	+ 1292	2052,5	— 5°	+ 7,2°	16,1	20,75	0,8015	40	60	0,0204

In die Kurve sind aufgenommen die Versuche Nr. 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 b, c, d, 12 a, b, 13 a, b, c, d, 14 a, 17, 26;
Unter „abgelesene Asorption“ ist die an der Bürette abgezählte Anzahl ccm verstanden.
Unter „abgelesene Absorption auf 1 Fe“ ist die auf 1 Fe und 0° und 760 mm reduzierte Anzahl ccm verstanden.
Unter „Gesamtdruck“ ist der Druck über der Flüssigkeit ohne Dampftension verstanden.

III. Tabelle über den Einfluss des Druckes.

c) Ferrochlorid.

Nr.	Barometer mm	Unter- bezw. Überdruck mm	Gesamt-Druck mm	Temperatur im Bad	Temperatur aussen	Absorption ccm abgelesen	Absorption ccm auf 1 Fe	Angewandte Menge $FeCl_2$	Angewandte Menge % Gehalt	Angewandte Menge H_2O	Angewandte Menge HCl 14 %	Konzentr.
1	755,2	— 492	258,8	— 0,5°	+ 11,0°	73,8	12,14	0,2528	—	50	2	0,0383
2	„	—	750,8	— 0,5°	+ 13,9°	28,3	17,11	0,1974	—	—	52	0,030
3	756,8	—	752,4	— 0,5°	+ 9,4°	23,6	17,14	0,1795	40,93 %	50	2	0,027
4	752,2	—	750,8	— 0,5°	+ 13,9°	29,0	17,71	0,1954	—	50	—	0,0296
5	746,8	—	742,4	— 0,5°	+ 12,3°	30,9	17,27	0,2290	40,93 %	50	2	0,034
6	755,8	+ 992	1743,4	— 0,5°	+ 7,5°	11,4	21,24	0,1639	40,93 %	50	2	0,0248
7	755,2	+ 1255	2005,8	— 0,5°	+ 11,0°	17,2	21,76	0,2542	—	50	2	0,0538

Diskussion eventueller Versuchsfehler.

Bei meiner Versuchsanordnung liegt der Einwand nahe, dass beim Stehen in der Stickoxydatmosphäre das im Gläschen befindliche Mohrsche Salz vielleicht oxydiert werden könne. Ich habe daher eine Probe in das Absorptionsgefäss gestellt und dieselben Operationen vorgenommen, wie bei einem vollständigen Versuch. Das Stickoxyd wurde nach längerem Stehen mit Leuchtgas lange vertrieben und das Mohrsche Salz titriert.

Angewendet 0,8933 g Mohrsches Salz. Dazu wurde nach den beschriebenen Operationen 21,95 ccm $KMnO_4$ verbraucht = 0,8942 g.

0,7202 g Mohrsches Salz gaben, nachdem sie in der Stickoxyd-Atmosphäre 2 Stunden lang gestanden folgende Titration:

18,10 ccm $KMnO_4$ vom Faktor 1,0385 = 0,7373 g Mohrsches Salz

0,6189 g ebenso behandelt verbrauchten 15,18 ccm $KMnO_4$ = 0,6183 g Mohrsches Salz.

Es ergibt sich also, dass das Salz unverändert war.

Ferner könnte man einwerfen, dass das Mohrsche Salz vielleicht schon vor dem Vermischen mit Wasser Stickoxyd absorbiere. In diesem Falle müsste man aber eine Farbenveränderung sehen. Gelegentlich passierte es allerdings, dass infolge des beim Evakuieren auftretenden Wasserdampfes eine geringe Benetzung eingetreten war. Es zeigte sich dann unten im Röhrchen ein leicht gelber Ring. In den meisten Fällen blieb jedoch das Salz rein grünlich.

Ebenso konnte eine Fehlerquelle darin liegen, dass das Eisensalz vor der Vermischung einen gewissen Raum einnimmt, der dann beim Auflösen verschwindet. Die Volumänderung ist aber so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

0,6891 g Mohrsches Salz wurden von oben in eine Bürette gegossen, in der sich 50 ccm Wasser und 2 ccm verdünnte Schwefelsäure befanden: Volumzunahme = 0,4 ccm.

0,8008 g Mohrsches Salz ergaben eine Volumzunahme von 0,4 ccm.

1 ccm Mohrsches Salz wiegt nun 1,813 g, als nehmen die stets angewandten 0,677 g einen Raum von 0,36 ccm ein.

Eine andere kleine Fehlerquelle wäre noch zu besprechen. Bekanntlich werden von Salzlösungen die Gase viel weniger ge-

löst als von reinem Wasser. Ist reines Wasser mit Stickoxyd gesättigt und löst man alsdann das Mohrsche Salz darin auf, so muss eine kleine Menge Stickoxyd aus der Flüssigkeit verdrängt werden. Den quantitativen Betrag dieser Stickoxydmenge, welche so aus der Flüssigkeit verdrängt wird, durch Versuche festzustellen, wurde nicht unternommen, da er sich in seiner sehr geringen Grösse voraussichtlich einer genauen Messung entzogen hätte.

Diese Menge ist aber bei der von mir angewandten grossen Verdünnung so klein, dass sie vernachlässigt werden kann.

Resultate der Druckveränderung.

Wenn man nun die ccm-Anzahl von Stickoxyd, welche auf 1 Fe als Grenzzahl weggenommen werden, näher ansieht, so bemerkt man eine starke Annäherung an die Zahl, welche das Verhältnis von 1 Stickoxyd auf 1 Eisen angibt. Denn 30 g Stickoxyd nehmen einen Raum von 22238 ccm ein, so dass auf 0,056 g Eisen 22,23 ccm Stickoxyd kommen.

Da nun die Möglichkeit bewiesen ist, durch Variationen der Versuchsbedingungen Absorptionen zu erhalten, die auf 1 Eisen unterhalb 22,2 ccm nach bestimmten Regeln veränderlich sind, diese ccm-Zahl aber nicht überschritten werden kann, so ist die Annahme berechtigt, dass in der Lösung eine Verbindung ist mit der Formel:

$$Fe\,NO\,(SO_4),$$

welche infolge Dissoziation unterhalb dieser Grenze teilweise in ihre Komponenten zerfallen ist.

Komplizierte Verbindungen gemäss der bei bestimmter Temperatur jeweils aufgenommenen Stickoxydmenge mit Thomas anzunehmen, würde durch keine der gemachten Beobachtungen gerechtfertigt sein.

Es zeigt sich also, dass wirklich ein Gleichgewichtszustand vorliegt im Sinne der Gleichung:

$$Fe\,SO_4 + NO \rightleftarrows Fe\,NOSO_4;$$

der Beweis dafür wird rechnerisch so geführt, dass man ermittelt, ob der Wert K für verschiedene Werte von NO-Drucken, dagegen für gleiche Temperaturen konstant ist. Versucht man dies durchzuführen, so entstehen allerlei Zweifel und Schwierigkeiten. So kann man nicht beurteilen, wie die Konzentration von NO einzusetzen ist, auch wenn man die Annahme machen will, dass nur

das gelöste Gas in Betracht kommt, so sind doch bezüglich der Löslichkeit des Stickoxyds so widersprechende Angaben vorhanden, dass in dieser Beziehung Unsicherheiten bestehen. Auch wenn man die Winklerschen Zahlen zugrunde legt, so kommt hinzu, dass die Löslichkeit durch die Auflösung des Salzes verändert wird, wie auch in unbekannterweise durch Bildung von $FeNOSO_4$. Auch bei der Änderung des Wertes für die Konzentration des Eisens entstehen Zweifel. In wässeriger Lösung beeinflusst sicherlich der Zerfall in Ionen etwas die Reaktion. Allen diesen Zweifeln entgeht man, durch Ersatz der rechnerischen Behandlung mittelst der graphischen Methode unter Konstruktion einer Kurve (Nr. II).

Man bekommt dann das Bild einer Dissoziations-Isotherme und erkennt, dass sich die Absorption dem Maximum von 22 ccm assymptotisch nähert, d. h. dasselbe innerhalb der experimentellen Bedingungen praktisch nicht ganz vollständig erreicht.

Die Kurve ist zugleich der beste Beweis dafür, dass es sich hier wirklich um eine chemische und nicht eine rein physikalische Auflösung handelt.

Denn wäre der Vorgang letzterer Natur, so müsste die Absorption proportional dem Druck sein nach dem Gesetz von Henry. So müssten bei Feststellung der Absorptionen diese Punkte alle auf einer geraden Linie liegen, welche viel weniger steil als die tatsächliche Kurve verliefe.

b) Eisenchlorür.
(Einfluss des Druckes.)

Die gleichen Verhältnisse, die ich für das Mohrsche Salz gefunden, ergeben sich auch für das Eisenchlorür. Doch wäre es nicht ausgeschlossen, dass die Gleichgewichtskonstante für die Verbindung $FeNOCl_2$ eine andere wäre als die des Ferrosulfates, woraus sich eine kleine Verschiedenheit in der Fähigkeit, Stickoxyd aufzunehmen, ergeben würde.

Tatsächlich findet man bei Versuchen mit Ferrochlorid, dass dieses Salz auf 1 Fe weniger NO auflöst als Ferrosulfat unter sonst gleichen Bedingungen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Eisenchlorür war auf folgende Weise dargestellt:

In einem Verbrennungsrohr befand sich in dünne Streifen zerschnittenes reinstes Eisenblech; darüber leitete man sorgfältig

getrocknetes Salzsäuregas bei möglichst starker Hitze und sublimierte das entstandene $FeCl_2$ von den Resten der Eisenstreifen zu kälteren Stellen des Rohres weg, wo es teilweise schmolz und beim Erkalten zu einer talgartigen kristallinischen Masse erstarrte. Am Ende des Verbrennungsrohres war eine Vorrichtung angebracht, welche ein Zurückschlagen des Wasserdampfes auf die Salzsäure im Innern des Rohres verhinderte. Das erhaltene Ferrochlorid wurde, um es von Salzsäure völlig zu befreien fein gepulvert einige Tage dem Vakuum ausgesetzt.

Das so bereitete Salz ergab folgende Analysenresultate:

I. 0,3040 g $FeCl_2$ verbrauchten 26,38 ccm $KMnO_4$ vom Faktor 0,9083.

II. 0,3067 g $FeCl_2$ verbrauchten 26,55 cm $KMnO_4$ vom Faktor 0,9083 (titriert bei Gegenwart von Manganosulfat).

I. entspricht = 0,3038 g $FeCl_2$ = 44,06 % Fe.

II. entspricht = 0,3058 g $FeCl_2$ = 43,96 % Fe.

Theorie = 44,09 % Fe.

Bei einzelnen Versuchen wurde auch aus wasserfreiem Ferrichlorid durch Reduktion hergestelltes $FeCl_2$ verwendet, welches jedoch nicht 100 %ig hergestellt wurde. Der Prozentgehalt ist stets angegeben.

Es zeigt sich aus Tabelle IV, dass bei gleichem Druck die Absorption durch $FeCl_2$ etwas geringer ist, wie die durch Mohrsches Salz; mithin ist das Gleichgewicht etwas im Sinne der Dissoziation verschoben. Man erreicht aber trotzdem bei höherem Druck eine Absorption, welche sich dem Grenzwert 22 ccm ebenso stark nähert, wie diejenige bei Ferrosulfat. Auch im sonstigen Verhalten, wie Farbe, Schnelligkeit der Absorption usw. ergab sich kein Unterschied (Kurve II).

c) Eisenbromür.

Bei Versuchen, die ich mit Eisenbromür anstellte, traten Schwierigkeiten auf. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zog daher gerne beim Versuche schon vor dem Vermischen Wasser an. Auch in trockener Luft ist es ziemlich unbeständig. Eine Lösung von Eisenbromür war wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit ebenfalls nicht anwendbar. Am störendsten wirkte aber der Umstand, dass man nur schwer den richtigen Endpunkt der Absorption feststellen konnte, weil bei anhaltendem Schütteln immer noch

geringe Mengen von Stickoxyd, wahrscheinlich infolge Oxydation aufgenommen wurden. Zusatz von Bromwasserstoff konnte das nur wenig beseitigen. Noch stärkere Störungen traten bei Versuchen in alkoholischer Lösung auf. Nach den Resultaten meiner Versuche mit Eisenbromür ergibt sich, dass unter gleichen Verhältnissen selbst in alkoholischer Lösung etwas weniger Stickoxyd aufgenommen wird als von Eisenchlorür.

3. Einfluss freier Säure.

Bei dieser Gelegenheit wurde auf eine kurze Angabe Kohlschütters (Berichte 37, pag. 3044) näher eingegangen.

Dort wird auf die sehr beständigen Verbindungen 3 wertigen Eisens mit Stickoxyd, wie das Nitroprusidnatrium, die Salze der Eisennitrosulfosäure und -Thiosulfosäure von der Formel:

$$Na_2\left(Fe\,.\,\begin{matrix}NO\\Cy_5\end{matrix}\right),$$

$$Fe\left(\begin{matrix}(NO)_2\\S\end{matrix}\right)K,$$

$$\left(Fe\begin{matrix}(NO)_2\\S\,.\,SO_3\end{matrix}\right)K$$

hingewiesen.

Aus dem Umstand, dass bei diesen Verbindungen das Stickoxyd mit dem Eisen zu einem negativen Komplex vereinigt ist, wird der Schluss gezogen, dass auch bei 2 wertigem Eisen die Bildung solcher negativer Bestandteile die Aufnahme von Stickoxyd begünstigt. Da in einer salzsauren Lösung von Ferrochlorid das Eisen grösstenteils in Form von Anionen einer Ferrochloridwasserstoffsäure vorhanden sei, so liege ein Zusammenhang zwischen dieser Komplexbildung und der Stickoxyd-Absorption dieser Lösung nahe. „Die Menge des von einer Ferrochloridlösung absorbierten Stickoxyds liesse sich durch Zusatz von Salzsäure bei gleicher räumlicher Konzentration für Eisenchlorür fast auf das Doppelte steigern".

Da Näheres ausser dieser Bemerkung nicht angegeben wurde, so machte ich dementsprechende Versuche.

Zuerst wurde eine Chlorwasserstofflösung von 14,16% benützt und die Stickoxyd-Absorption gemessen, die bei Zugabe von Eisenchlorür statthatte.

Temperatur — 0,5° im Bad
+ 13,9° aussen.
Barometerstand 755,2 mm.
angewandt: 0,1974 g $FeCl_2$ (trocken)
52 ccm 14,16% HCl;
Druck: Atm.; Gesamtdruck: 750,8 mm.
Absorption: abgelesen 28,3 ccm
auf 1 Fe = 17,11;

Ein Versuch, der ausgeführt wurde mit Eisenchlorid und reinem Wasser ohne Zusatz von Säure, ergab folgendes Resultat:

Temperatur: — 0,5° im Bad;
+ 13,9° aussen;
Barometer: 755,2 mm
angewandt: 0,1954 g FCl_2 (trocken)
50 ccm Wasser.
Druck: Atm.: Gesamtdruck = 750,8;
Absorption: abgelesen 29,0 ccm auf 1 Fe = 17,71 ccm.

Es ergibt sich also bei meinen Versuchen sogar eine grössere Aufnahme in neutraler Lösung als in Salzsäure, jedoch erkläre ich mir die geringe Mehrabsorption durch den Umstand, dass Eisenchlorür in geringem Umfang oxydiert wurde; denn die Leichtigkeit der Oxydation ist für dieses Salz grösser als für Ferrosulfat bei Sauerstoff, was auf analoges Verhalten bei Stickoxyd schliessen lässt. Es wird aber diese Oxydation bekanntlich durch Anwesenheit von Säure stark verlangsamt.

In unbedeutendem Masse wird auch die geringere Löslichkeit des Stickoxyds in Salzsäure als einer Salzlösung einen kleinen Einflus auf den Unterschied zwischen saurer und neutraler Lösung bedingen.

Aus anderen Gründen, die bei seiner obenerwähnten Theorie über basische Salze leicht ersichtlich sind, stellt Peligot fest, dass auch Schwefelsäure zu Ferrosulfat zugefügt nichts an der Absorption ändert.

Gegen die Annahme Kohlschütters spricht auch die durch einen Versuch bestätigte Tatsache, dass Ferrocyankalium in wässeriger Lösung keine Fähigkeit zeigt, Stickoxyd zu absorbieren, selbst nicht bei niederer Temperatur. Auch seine Farbe wird durch Zusammenbringen mit NO nicht verändert. Und hier liegt doch schon Eisen im negativen Komplex vor, so dass nach jener Theorie

alle Bedingungen einer leichten Vereinigung mit Stickoxyd gegeben wären.

Wenn wirklich in stickoxydhaltigen Ferrochloridlösungen das Gas mit Eisen und Salzsäure zu einem Komplexe vereinigt wären, so müsste dieser mit Metallsalzen, ähnlich wie Nitroprusidnatrium NO-haltige Niederschläge geben. In Wirklichkeit geben aber solche Lösungen mit Lauge und anderen Reagentien, welche das Ferroion niederschlagen, stickoxydhaltige Fällungen.

Selbst wenn man annehme, dass diese Komplexbildung nicht vollständig wäre und die Kalilauge nur den Rest freien Eisens wegnehme, welcher sich dann stets aus dem Komplex nachbildet, so könnte doch nicht in diesem Falle der Niederschlag Stickoxyd enthalten.

Es ist also die Fähigkeit des Stickoxyds, sich mit Eisen zu einem beständigen Komplex ähnlich den obengenannten Salzen zu vereinigen, an dessen Eigenschaft des 3-wertigen Zustandes geknüpft, und es liegen bei den leicht zersetzbaren Verbindungen des 2-wertigen Eisens ganz andere Verhältnisse vor.

4. Einfluss von neutralen Salzen.

Ich unterzog auch den Einfluss, welchen gleichzeitige Anwesenheit von neutralen Salzen auf die Absorption ausübt, einer Untersuchung, um festzustellen, ob die Hauptrolle bei der Verschiebung des Gleichgewichtszustandes das gelöste Stickoxyd spiele oder ob auch eine direkte Reaktion mit der überstehenden Atmosphäre in Betracht kommt. Im ersten Fall muss bei der Auflösung von neutralen Salzen in der $FeSO_4$-Lösung eine sehr erhebliche Verringerung der Absorption stattfinden, während im letzteren Fall diese nur sehr unerheblich sein kann. Es ergibt sich nun in der Tat, dass die NO-Aufnahme stark verringert wird.

Die Versuche in Tabelle Nr. IV sind so ausgeführt, dass man mittelst einer auf das Gefäss des oben beschriebenen Apparates aufgesetzten kleinen Bürette eine genau abgemessene Menge einer Lösung von Ammoniumsulfat bezw. Natriumsulfat zufliessen liess und die Absorption infolge dieser Lösung mass.

Dabei muss ich bemerken, dass diese Messung der Stickoxydaufnahme durch die gesättigte Salzlösung nur eine Genauigkeit beanspruchen kann, die zu einem Vergleich genügt, da sie bei der geringen Menge der angewandten Lösung nur Bruchteile von ccm betrug.

IV. Tabelle über den Einfluss von Neutralsalzen.

1. 10 ccm H_2O; 40 ccm Na_2SO_4 gesättigt.
   20 ccm $FeSO_4$ Lösung = 0,1013 g Fe.

Nr.	Barometer	Unter- bezw. Überdruck	Gesamtdruck	Temperatur	abgelesene Absorption von Na_2SO_4	abgelesene Absorption von $FeSO_4$	auf 1 Fe	Konzentr. von Fe
a	752,2	—	738,6	16,2°	—	20,9	10,54	0,0257 normal
b	„	+ 72 mm	810,6	„	0,7 ccm	19,2	10,65	
c	„	+ 13,25	871,1	„	0,9 „	17,9	10,71	

2. 5 ccm H_2O; 20 ccm $(NH_4)_2SO_4$ = Lösung gesättigt.
   20 ccm $FeSO_4$ = Lösung = 0,1013 g Fe.

a	734,1	— 52 mm	668,5	16,2°	0,9 ccm	19,6	8,95	0,0402 normal
b	„	—	720,5	„	0,6 „	19,0	9,3	
c	„	+ 127,5	848,0	„	0,6 „	17,7	10,3	

3. 50 ccm gesättigt $(NH_4)_2SO_4$ Lösung.
   2 ccm 17% H_2SO_4 + 0,6729 g Mohrsch. Salz.

751,8	—	751,8	— 0,5° im Bad + 10,2° aussen	—	25,1	13,98	0,0330 normal

4. 50 ccm Wasser;
   2 ccm H_2SO_4 17% (kein Neutralsalz) 0,6748 g Mohrsch. Salz.

731,6	—	736,0	— 0,5° im Bad + 14,0° aussen	—	34,1	18,15	0,0331 normal

Alsdann liess man aus derselben Bürette ein genau gemessenes Volumen von Ferrosulfatlösung zufliessen und mass die durch sie bewirkte Stickoxydanreicherung der gesamten Flüssigkeit.

Einen Vergleich der dadurch gefundenen Werte gibt Tabelle Nr. IV und Kurve II;

Bei dem vorstehenden Verfahren wurde die Salzlösung noch verdünnt, wenn die Ferrosulfatlösung dazu kam. Bei dem folgenden Versuch benutzte ich Mohrsches Salz.

Es wurde bei 0° gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung hergestellt und dieser noch soviel Wasser zugegeben, dass sich, — wie ausprobiert — eine Menge von 0,8 g Mohrsches Salz gut auflösen konnte. (Nr. 3 Tabelle Nr. IV).

Zusatz von Neutralsalz erniedrigte so die Absorption um ca. 20%.

5. Einfluss der Konzentration des Eisens.

Während Gay und Thomas behaupten, dass die Konzentration des Eisens in der Lösung gleichgültig sei, stellte sich bei meinen Versuchen heraus, dass sie bei konstantem Druck Einfluss auf die Fähigkeit der Stickoxydaufnahme ausübt.

Es ist die Wirkung des Eisensalzes auf das mit Stickoxyd gesättigte Wasser, als Neutralsalz, welche bei grösserer Konzentration des Ferrosalzes die Stickoxydabsorption herabsetzt.

Die Gleichgewichtskonstante bei grosser Konzentration wird auch etwas verschieden sein von der bei geringerer Konzentration, wie aus dem bekannten unterschiedlichen Verhalten von verdünnten und konzentrierten Lösungen zu entnehmen ist.

Aus den Versuchen der Tabelle Nr. I kann man schon den Einfluss der Konzentration nachweisen, besser jedoch an der Hand folgender extremen Versuche.

Temperatur: 18,3° aussen, 18,4° im Bad
Barometer: 747,5 mm Gesamtdruck = 732,0 mm
angewandt: 2,2346 g Mohrsches Salz. 20 ccm H_2O; 1 ccm 17% H_2SO_4:
Konzentr.: = 0,285 normal.
Absorption: abgelesen = 63,2 ccm
auf 1 Fe = 9,78 „

Temperatur: 20,6° aussen
18,7° im Bad
Barometer: 742,7 mm
Gesamtdruck: 726,7 „

angewandt: 1,4056 g Mohrsch. Salz Konzentr.: 0,1792 normal.
20 ccm H_2O, 1 ccm 17% H_2SO_4
Absorption abgelesen: 41,1 ccm auf 1 Fe: 10,19 ccm

Temperatur: 18,4° — 18,2° aussen Barometer: 747,5 mm
18,4° innen Gesamtdruck = 732,0 mm
angewandt: 143 ccm H_2O + 7 ccm 17% H_2SO_4;
0,5718 g Mohrsch. Salz Konzentr. = 0,0097 normal.
Absorption = 18,6 ccm abgelesen auf 1 Fe = 11,51 ccm.

V. Versuche in alkoholischer Lösung.

(Eisenchlorür).

Noch einen anderen Beweis, dass Stickoxyd-Lösungen in Eisensalzen nicht mehr als 1 NO auf 1 Fe enthalten, kann man liefern bei der Anwendung von alkoholischen Lösungen.

Thomas fand bei der Messung der Stickoxydaufnahme einer alkoholischen Eisenchlorürlösung, dass sie bei 17° 51,37 g NO und bei 15° 54,57 g NO auf 100 g Eisen betrug. (Theorie für $FeCl_2NO$ = 53,57 g).

Er behauptet, dass sich alkoholische Lösungen anders verhalten wie wässerige, weil $FeCl_2$ mit Alkohol eine Verbindung bilde, die analog den kristallwasser-haltigen Salzen sei und die er isoliert haben will.

Nach meinen Resultaten mit wässerigen Lösungen erscheint diese Annahme von vornherein vollständig unwahrscheinlich. Ich habe deshalb auch mit alkoholischen Lösungen Versuche angestellt und gefunden, dass ihr Verhalten völlig das von der Theorie geforderte ist.

Man bekommt hier schon bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphären-Druck eine Absorption von 1 NO auf 1 Fe.

Man muss also hier schon bei dem Grenzpunkt angelangt sein, den man dort erst bei 2 Atmosphären Druck erreichte, d. h. es muss hier schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck die Konzentration des Stickoxyds im Alkohol dieselbe Grösse erreicht haben, wie im Wasser bei tieferer Temperatur und höherem Druck.

Bei Betrachtung der Löslichkeitsangaben für Stickoxyd in Alkohol findet man dies tatsächlich bestätigt.

Carius, der die Löslichkeit bestimmte, gibt für die verschiedenen Temperaturen t zwischen 0^0 und 25^0 folgende Formel (Ann. 94, 129):

$0{,}31606 - 0{,}003487\ t + 0{,}000049\ t^2$ Volum NO werden von 1 Volum Alkohol gelöst.

Bunsen gibt dieselbe Formel („Gasom.-Meth.“).

Man hat also bei 0^0 schon eine Stickoxydlöslichkeit in Alkohol bei gewöhnlichem Druck, wie man sie bei Wasser erst durch 5 Atmosphären Druck erreichen kann.

Trotzdem ist durch Einleiten von Wasserstoffgas das Stickoxyd vollständig auch aus der alkoholischen Eisenlösung verdrängbar, so dass also auch hier ein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt.

Der Absorptionswert bei gewöhnlicher Temperatur liess sich nun durch Erniedrigung der Versuchstemperatur ebensowenig wie durch Erhöhung des Druckes vermehren, stellt also offenbar ein Maximum dar.

Die in Tabelle Nr. V zusammengestellten Versuche sind demnach ein strickter Beweis dafür, dass die Grenze von 1 NO auf 1 Fe nicht überschritten werden kann.

Von dem verwendeten $FeCl^2$ verbrauchten bei der Titration 0,2500 g $Fe Cl^2$ 21,65 ccm $K Mn O_4$ vom Faktor 0,9078 = 0,2493 g $Fe Cl_2$ = 99,91 %.

Um zu prüfen, ob nicht eine Oxydation in alkoholischer Lösung eintrete, wurde die zu Versuch Nr. 1 verwendete Lösung mit Wasserstoff entfärbt und mit $K Mn O_4$ titriert:

Es wurden 22,4 ccm vom Faktor 0,9078 verbraucht, bis eine bleibende Rötung auftrat, wobei der Mehrverbrauch durch die Anwesenheit von Alkohol bedingt war.

Einen Beweis, dass wirklich bei höherer Temperatur schon konstante Absorption erreicht ist, gab folgende, bei Versuch Nr. 2 beobachtete Erscheinung:

Nachdem der Alkohol auf die Versuchsbedingungen eingestellt war, wurde bei der Aussentemperatur von $12{,}2^0$ das Eisen eingebracht und die Lösung gesättigt. Nach sachtem Einstellen in das kalte Bad (— $2{,}5^0$), bis dessen Temperatur angenommen war, nahm beim Durchschütteln die Absorption nur 1 ccm zu.

Erhöhte man nun bei dieser Temperatur noch den Druck, so ergab sich ebenfalls keine Mehrabsorption (Tabelle V).

V. Tabelle über Versuche in alkoholischer Lösung.

Nr.	Barometer mm	Überdruck mm	Gesamtdruck mm	Temperatur im Bad	Temperatur anssen	Absorption in ccm abgelesen	Absorption in ccm auf 1 Fe	Angewandte Menge ccm % Fe	Angewandte Menge ccm Alkohol abs.	Angewandte Menge ccm HCl 14 %	Konzentration	Angewandte Menge von $FeCl_2$ =
								A. Temperatur:				
I.	736,2	—	709,7	11,6°	12,8	43,1	21,38	—	50 ccm	2 ccm	0,0347 normal	0,2289 g
II.	739,3	—	695,8	19,8	12,7	43,8	19,82	—	„	„	0,038 „	0,2507 „
III.	738,8	—	668,8	28,0	11,9	45,7	21,22	—	„	„	0,0373 „	0,2464 „
IV.	744,1	—	723,3	8,4	9,6	43,7	21,93	39,84 % Fe	„	„	0,0419 „	0,2766 „
V.	744,1	—	734,1	— 2,2	9,6	22,6	22,76	„	20 ccm	—	0,053 „	0,1369 „
VI.	747,2	—	737,2	— 2,5	12,2	41,1	21,89	—	50 ccm	2 ccm	0,0335 „	0,2210 „
								B. Druck:				
1	748,4	+ 638	1376,6	+ 2,2°	12,6	53,2	21,73	43,88 % Fe	50 ccm	3 Tropfen	0,090 normal	0,5716 g
2	748,4	+ 641	1378,7	— 2,2	12,6	22,4	22,58	43,88 % „	„	3 „	0,0366 „	0,2320 „
2	748,8	+ 1268	2006,8	— 2,2	11,0	16,8	21,81	—	„	2 ccm	0,0388 „	0,2461 „

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass die stärkere Löslichkeit des Stickoxyds in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur die nötige Konzentration liefert um in der Gleichung:

$$C_{NO} + C_{Fe\ Salz} = KC_{Fe\ NO\ Salz},$$

die Bildung des Fe NO-Salzes praktisch vollständig zu machen.

Jedenfalls ist auch hier bewiesen, dass der Vorgang der Auflösung von Stickoxyd in Eisensalzen nicht physikalischer, sondern chemischer Natur ist, da er sich sonst durch Temperatur- und Druckveränderung variieren lassen müsste. Auch der Einwand, dass an dieser konstanten Absorption andere Eigenschaften der alkoholischen Lösung schuld seien und kein Gleichgewichtszustand vorliege, wird vollständig hinfällig durch die Beobachtung, dass durch Wasserstoff alles Stickoxyd verdrängbar ist, dass also doch bei sehr niederem Teildruck des Stickoxyds, also bei sehr geringer Konzentration des NO in der Flüssigkeit infolge des Durchleitens von Wasserstoff, den Erfordernissen des Gleichgewichtssystems zufolge die Zersetzung der gebildeten Fe NO-Salz-Verbindung nicht verhindert werden kann.

VI. Konstitution von $FeNOSO_4$.

Es lassen sich aus dem Vorstehenden mit einiger Sicherheit Schlüsse ziehen, in welcher Weise Stickoxyd an das Eisensalz gebunden ist.

Zunächst möchte man geneigt sein zur Annahme, dass es an das undissoziierte Salz tritt, da ja in alkoholischer Lösung die Bildung so leicht von statten geht. Es muss sich aber auch Stickoxyd an das Ion Fe anlegen.

Denn:

1. kann eine vollständige Bindung des gesamten Eisens auch in wässeriger Lösung eintreten; diese könnte man jedoch auch so erklären, dass durch Anlegen von Stickoxyd an undissoziiertes $FeSO_4$ dieses stets nachgebildet wird, bis kein Fe = Ion mehr vorhanden ist;

2. schlagen KOH und andere Fällungsmittel den Komplex Fe NO nieder.

Es ist also die Konstitution so aufzufassen, dass das zweiwertige Eisen vermöge seiner grossen Neigung noch eine dritte Wertigkeit zu betätigen 1 Molekül Stickoxyd bindet und mit ihm ein komplexes Ion Fe NO bildet, in dem durch gewöhnliche

Fällungsmittel das Eisen als solches nicht mehr nachweisbar ist, sondern als Komplex reagiert.

Ich beobachtete, dass Lösungen von Ferrosalzen in einer Stickoxyd-Atmosphäre sich viel länger halten als in Luft.

Dies ist eine Stütze für meine Vermutung, dass die 3. Valenz des Eisens mit Stickoxyd, was ja auch eine freie Valenz hat, abgesättigt ist und so eine geringere Neigung zur Oxydation besteht.

VII. Versuche zur Gewinnung von kristallisiertem FeNO-Salz.

Durch die erwähnten Versuche hielt ich es für erwiesen, dass die Stickoxydabsorption durch Ferrosalze einen Gleichgewichtszustand darstellt, welcher durch die Formel ausgedrückt wird:

$$\text{Fe-Salz} + 1\ \text{NO} \leftrightarrows \text{FeNO-Salz},$$

und bei welcher stets 1 Fe mit 1 NO in Reaktion tritt.

Es dürfte nun der Wunsch nahe liegen, diese Verbindung in festem Zustand ebenfalls zu gewinnen.

Schon verschiedene Forscher hatten sich diese Aufgabe gestellt. Peligot[1]) brachte mit Stickoxyd gesättigte Ferrosulfat-Lösungen in einem Exsikkator mit Chlorkalcium und überliess sie der langsamen Eindunstung. Bei einer gewissen Konzentration jedoch oxydierten sich diese Lösungen. Ebenso oxydierten sich seine durch Fällung gewonnenen Stickoxyd-haltigen Verbindungen sofort von selbst.

Gay erhielt durch Eindunstung wässeriger Stickoxydeisenlösungen in einer Atmosphäre dieses Gases schwarze Rückstände, welche jedoch nur Spuren von NO enthielten. Denn es muss natürlich mit steigender Konzentration der Lösung das darin enthaltene Stickoxyd stetig entweichen und dadurch der eine Gleichgewichtsfaktor stets kleiner werden, was einer Verminderung der Nitrosoverbindung entspricht.

Thomas erwähnt in einer Veröffentlichung (Compt. rendus 123), dass er auf folgende Weise eine Verbindung

$$FeBr_2NO + 2\ H_2O$$

erhalten habe, deren Analysenresultate er angibt.

Er leitete durch eine mit Eisenbromid gesättigte Lösung von Äther, Stickoxyd, wodurch das Salz reduziert wurde und das Gas

[1]) Ann. d. Ch. et d. Phys. 2. Serie, XIV, 17. (1888.)

auflöste. Diese Lösung liess er eindunsten und erhielt ausser einer schwarzen Masse ebenso gefärbte Kristalle, welche die obengenannte Zusammensetzung hätten. Bei sofortiger Anwendung von $FeBr_2$ seien diese jedoch nicht zu erhalten. Auch die analoge Verbindung von $FeCl_2$ will er so erhalten haben. Bei seiner späteren zusammenfassenden Veröffentlichung in den Anal. d. Ch. et de Phys. VII, 1898 erwähnt er von diesen Verbindungen jedoch nichts.

Auf trockenem Wege will Thomas die Verbindungen hergestellt haben:

$6\,Fe_2Cl_4NO$ und
$6\,Fe_2Br_4NO$ oder
$5\,Fe_2Cl_4NO$ und
$5\,Fe_2Br_4NO$ und
Fe_2Cl_4NO.

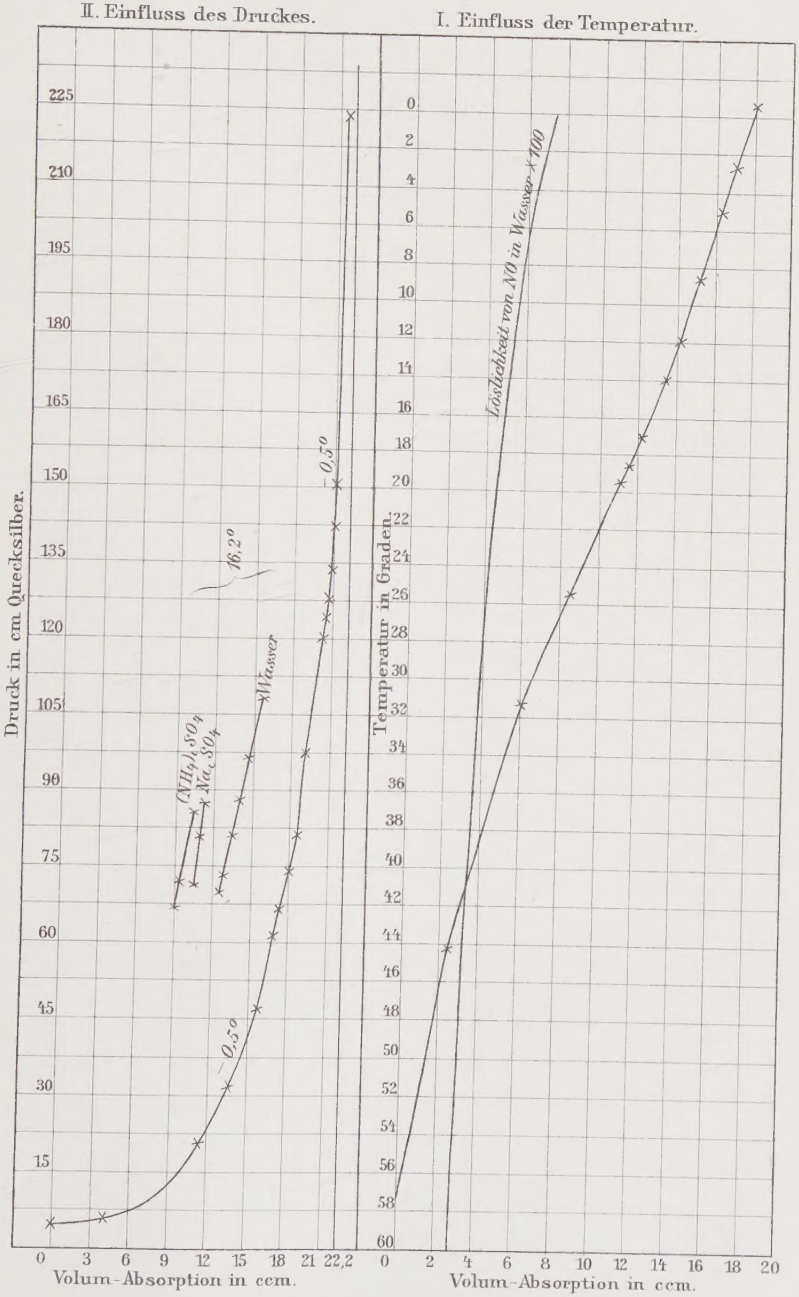
Sein Versuch jedoch die Verschiedenheit dieser Verbindungen und die Zusammensetzung der auf wässerigem Wege nachgewiesenen Formeln durch Hydratbildung der letzteren zu erklären, widerspricht vollständig der der Wissenschaft längst bekannten Tatsache, dass Salzlösungen zwar im Gleichgewicht sein können mit ausgeschiedenem kristallwasserhaltigen Salz, in der Lösung selbst jedoch nur dieses Salz als solches ohne Kristallwasser vorhanden ist.

Offenbar ergibt sich aus der Anschauung des Gleichgewichtszustandes, dass man durch Eindunsten nicht zu solchen festen Verbindungen gelangen kann. Eher wäre die Möglichkeit vorhanden durch Abkühlen solche Verbindungen auskristallisieren zu lassen. Hier kommt jedoch als Schwierigkeit in Betracht, dass sich die stickoxydhaltigen Verbindungen viel stärker lösen als die gewöhnlichen Salze. Ich konnte zwar durch Einstellen einer zuerst mit Ferrosulfat, dann mit Stickoxyd gesättigten Lösung in einer Kältemischung Kristalle erhalten, welche schwarz gefärbt und schön ausgebildet, in einigen Fällen kristallinisch waren, aber nur sehr wenig NO enthielten. Diese sind wahrscheinlich als Mischkristalle von Ferrosulfat und der Nitrosoverbindung aufzufassen, wobei dann hauptsächlich das in der Lösung vorhandene, ungebundene Eisensalz zur Kristallisation kam.

Viel günstigere Aussichten würden alkoholische Lösungen bieten, da hier schon die Verbindung des Salzes zu Stickoxyd-

haltigem praktisch vollständig ist. Jedoch entsteht hier insofern eine Schwierigkeit, als sich nur Eisenchlorür in Alkohol löst, dieses aber in so grosser Menge, dass es wiederum schwer zur Abscheidung zu bringen ist.

Durch Einstellen einer solchen mit NO und $FeCl_2$ gesättigten alkoholischen Lösung in eine Kältemischung konnten auch keine Kristalle erhalten werden. Wahrscheinlich dürfte sich eine solche glücklich abgeschiedene Kristallisation auch in trockenem Zustand, wozu sie ebenfalls experimentell schwer zu bringen wäre, gleich den stickoxydhaltigen Fällungen schnell oxydieren.


II. Einfluss des Druckes.
I. Einfluss der Temperatur.
Druck in cm Quecksilber.
Temperatur in Graden.
Volum-Absorption in ccm.
Volum-Absorption in ccm.
Löslichkeit von NO in Wasser × 100
0,5°
16,2°
Wasser
(NH4)2SO4
Na2SO4
0,5°

Lebenslauf.

Ich, Karl Zechentmayer, kath. Konfession, bin geboren am 11. Juni 1883 zu Würzburg als Sohn des Faktors Karl Zechentmayer und seiner Gemahlin Luise, geb. Reuss.

Von meinem 6. Lebensjahre an besuchte ich die Volksschule zu Würzburg 3 Jahre lang und trat dann in meinem 9. Lebensjahre in das „Neue Gymnasium" zu Würzburg ein. Dort bekam ich nach 9 Jahren das Maturitätszeugnis ausgestellt.

Im Jahre 1901 wurde ich an der kgl. Julius-Maximilians-Universität immatrikuliert. Ich wandte mich hier dem Studium der Chemie zu. Während meiner Universitätszeit hörte ich folgende Professoren: Beckenkamp, Hantzsch, Kraus, Manchot, Tafel, Wien, Wislicenus. Den anorganischen Teil des chemischen Verbandsexamens legte ich am Schlusse des Wintersemesters 1903/04, den organischen im Sommer-Semester desselben Jahres (1904), beide bei Herrn Professor Tafel ab.

Zu Beginn des Winter-Semesters 1904/05 übernahm ich eine Assistentenstelle am chemischen Laboratorium, welche ich heute noch begleite.

Vorliegende Arbeit habe ich am chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung des Herrn Professors Dr. W. Manchot angefertigt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern gestatte ich mir an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.